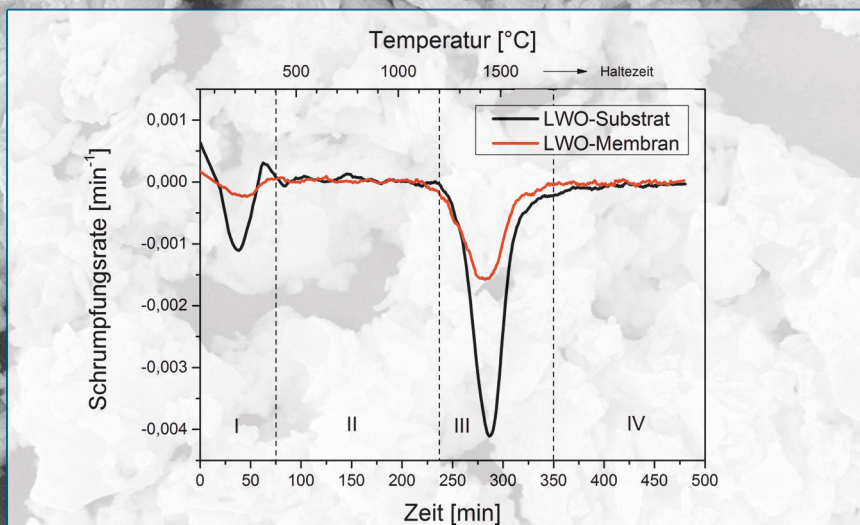


Entwicklung von geträgerten protonenleitenden Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung

Wendelin Deibert



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Entwicklung von geträgerten protonenleitenden Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung

Wendelin Deibert

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 283

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-082-1

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 283

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2015)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-082-1

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Wasserstofftrennmembranen bieten eine vielversprechende Möglichkeit reinen Wasserstoff aus Gasgemischen abzutrennen. Keramische Membranen aus $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (LWO) eignen sich besonders, da die Abtrennung in Membranreaktoren ab 900 °C stattfinden kann und sie bei den dort vorherrschenden Betriebsbedingungen thermochemisch stabil sind. Zur Verringerung des Transportwiderstandes in der Membran ist es notwendig ihre Dicke zu reduzieren, was sich jedoch auf die mechanische Stabilität auswirkt. Deshalb wird ein asymmetrischer Aufbau mit einer dünnen und dichten Membranschicht im Verbund mit einer porösen Trägerschicht gewählt. Der Nachteil hierbei ist die Verkrümmung der Bauteile, die während der Sinterung der asymmetrischen Schichtverbunde entstehen kann.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Herstellung und Vorbehandlung der keramischen Ausgangspulver sowie der Herstellung einzelnstehender Membranen und Substrate aus LWO. Die einzelnstehenden Folien werden auf ihr Sinterverhalten hin untersucht. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse werden asymmetrische Schichtverbunde aus Membran- und Substratschichten (Dicke ca. 20 bzw. 200 μm) durch sequentiellen Folienguss hergestellt. Es erfolgen detaillierte Analysen des Sinterverhaltens, der Mikrostruktur sowie ein Vergleich einzelnstehender Folien und Schichtverbunde. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden erfolgreiche Weiterentwicklungen hinsichtlich des Temperaturprogramms und des Substrataufbaus vorgenommen, sodass die Verkrümmung der Schichtverbunde weitestgehend eliminiert wird.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Verwendung von Magnesiumoxid (MgO) als alternativem Substratmaterial, da dies ökonomische Vorteile gegenüber der Herstellung aus reinem LWO bietet. Hierzu werden einzelnstehende Folien und im Verbund gesinterte MgO -Substrate hinsichtlich ihrer Stabilität unter Anwendungsbedingungen, ihrem Sinterverhalten und ihrer Mikrostruktur untersucht. Es wird gezeigt, dass Magnesiumoxid in Zukunft als günstigeres Substratmaterial eingesetzt werden kann.

Zur Erhöhung des Wasserstoffflusses wird das Membranmaterial modifiziert, indem das Wolfram durch Mo und Re substituiert wird. Schichtverbunde aus substituierten Membranen und Substraten aus LWO sowie MgO werden auf die Bildung von unerwünschten Nebenphasen untersucht. Einzig die Kombination aus Mo-substituierter LWO-Membran mit reinem LWO-Substrat ist für die weitere Verwendung geeignet. Alle anderen Kombinationen können nicht fehlerfrei hergestellt werden. Um eine Schädigung der Membranen durch die Reaktion mit dem Substrat zu verhindern, müssen bei der Verwendung von MgO Zwischenschichten als Diffusionsbarriere eingesetzt werden.

Abschließend wird eine H_2 -Flussmessung an einem Schichtverbund aus reinem LWO durchgeführt. Der Wasserstofffluss beträgt etwa 0,1 $\text{ml min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ bei 775 °C, was eine Steigerung um den Faktor 4 zu Messungen an Vollmaterialmembranen darstellt.

Abstract

Hydrogen separation membranes offer a promising possibility to separate pure hydrogen from gas mixtures. Ceramic membranes from $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (LWO) are suitable for this application, because the separation in membrane reactors can take place at temperatures of more than 900 °C. LWO membranes are thermochemical stable under the existent operation conditions. To reduce the transport resistance, the membrane thickness has to be reduced, but that leads to a decrease of the mechanical stability. The solution for this is an asymmetric membrane architecture consisting of a thin dense membrane layer and a porous substrate. Though, a possible drawback is bending of the two-layered structures during sintering.

The first part of this thesis deals with the synthesis and pre-treatment of the ceramic powders, as well as with the manufacturing of single membrane and substrate layers from LWO. The single layers are analysed regarding their sintering behaviour. Based on these findings, asymmetric two-layer systems consisting of membrane and substrate (thicknesses of 20 and 200 μm) are produced by the sequential tape casting. A detailed analysis of the sintering behaviour, the microstructure, and a comparison between single layers and two-layer assemblages is performed. Thereupon, further successful developments of the temperature programme and the substrate thickness are made. The bending of the two-layered system is eliminated as far as possible by these procedures.

Another part of the thesis deals with magnesium oxide (MgO) as an alternative substrate material, because of its economic advantages over the manufacturing from LWO. For this purpose, single layers and two-layer assemblages with a MgO substrate are analysed regarding their chemical stability, their sintering behaviour, and their microstructure. It is shown that in future MgO can be used as a cheap substrate material.

For an increase of the hydrogen flux the membrane material is modified by the substitution of tungsten by Mo and Re. Two-layer assemblages consisting of substituted membranes and different substrates from LWO and MgO are investigated concerning the formation of undesired secondary phases. Solely the combination of a Mo-substituted LWO membrane with a LWO substrate is suitable for further use. All other combinations cannot be manufactured defect free. To prevent the membranes from damage by chemical reaction with the substrate, intermediate layers have to be integrated as diffusion barrier when using MgO substrates.

Finally, a hydrogen permeation measurement executed with a two-layer assemblage from pure LWO, is presented. The hydrogen flux is around $0.1 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ at 775°C, which means an increase by a factor of 4 compared to bulk membranes.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	V
Abstract	VI
Abkürzungen und Formelzeichen	X
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Anwendungen.....	3
2.2 Transportmechanismen zur Wasserstoffabtrennung	4
2.2.1 Defekte im Kristallgitter.....	4
2.2.2 Protonentransport	6
2.2.3 Elektrische Leitfähigkeit und H ₂ -Fluss	7
2.2.4 Wasserstoffabtrennung.....	8
2.3 Membranmaterialien.....	9
2.3.1 La _{6-x} WO _{12-δ} (LWO).....	10
2.3.2 Kristallstruktur	11
2.3.3 Transporteigenschaften	11
2.3.4 Stabilität	13
2.4 Material- und Mikrostrukturentwicklung	14
2.4.1 Substituierung.....	14
2.4.2 Mehrschichtiger Aufbau der Membranstruktur.....	16
2.4.3 Auswahl eines geeigneten Substratmaterials	17
2.5 Foliengießen	18
2.5.1 Schlicker.....	19
2.5.2 Gießanlage.....	21
2.5.3 Sequentielles Foliengießen.....	23
2.6 Sintern.....	24
2.6.1 Allgemein	24
2.6.2 Co-sintern von Schichtverbunden	27
2.7 Konzept zur Vorgehensweise	28

3	Experimentelle Methoden	29
3.1	Probenherstellung	29
3.1.1	Pulversynthese	29
3.1.2	Lamination	31
3.2	Charakterisierungsmethoden	33
3.2.1	Pulvercharakterisierung	33
3.2.2	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Kristallstruktur	33
3.2.3	Mikrostrukturanalyse	34
3.2.4	Thermische Analyse	35
3.2.5	Bestimmung der He-Leckrate	36
3.2.6	Weißlichttopographie	36
3.2.7	Stabilitätsuntersuchungen	36
3.2.8	Wasserstofffluss	37
4	Ergebnisse und Diskussion	39
4.1	Pulvercharakterisierung und Vorbehandlung	39
4.1.1	Pulver aus Festkörperreaktion (SSR)	39
4.1.2	Pulver aus Sprühpyrolyse (SP)	40
4.1.3	Pulver aus modifizierter Pechini-Synthese	43
4.1.4	Fazit	45
4.2	Einzelstehende Folien aus LWO	45
4.2.1	Substrat	45
4.2.2	Membran	50
4.2.3	Sinterversuche	51
4.2.4	Mikrostrukturcharakterisierung	55
4.2.5	Fazit	62
4.3	Asymmetrische LWO-Membranen mit LWO-Substrat	62
4.3.1	Schichtherstellung	62
4.3.2	Sinterversuche an Schichtverbunden	63
4.3.3	Mikrostrukturcharakterisierung	67

4.3.4	Vergleich der Mikrostruktur von einzelnstehenden und im Verbund gesinterten Folien	74
4.3.5	Temperaturprogrammoptimierung.....	80
4.3.6	Erhöhung der Substratdicke	83
4.3.7	Fazit	85
4.4	MgO als Substratmaterial	85
4.4.1	Pulvercharakterisierung.....	86
4.4.2	Einzelnstehende MgO-Folien.....	87
4.4.3	Stabilitätsanalyse	90
4.4.4	Asymmetrische LWO-Membranen mit MgO-Substrat.....	92
4.4.5	Fazit	95
4.5	Asymmetrische LWO-Membranen mit Substituierung.....	96
4.5.1	Schichtverbunde mit LWO-Substrat	96
4.5.2	Schichtverbunde mit MgO-Substrat.....	100
4.5.3	Fazit	103
4.6	Wasserstofffluss.....	103
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
6	Literaturverzeichnis	110

Abkürzungen und Formelzeichen

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\dot{\gamma}$	Scherrate
δ	Sauerstoffunterstöchiometrie
ε_i	Schrumpfung
$\dot{\varepsilon}$	Schrumpfrate
θ	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
ν	Poissonzahl
ν^p	viskose Poissonzahl
ρ	Dichte
σ_i	partielle Leitfähigkeit
σ	Spannung
O_O^x	Sauerstoffatom auf einem Sauerstoffgitterplatz
OH_O^\bullet	Hydroxiddefekt auf einem Sauerstoffgitterplatz
e'	Elektron
$\nu_O^{\bullet\bullet}$	Sauerstoffleerstelle
8YSZ	mit 8 mol% Y_2O_3 dotiertes ZrO_2
A_{spez}	spezifische Oberfläche
acac	Acetylacetonat
B_i	mechanische Mobilität
BET	Brunauer, Emmet und Teller
c_i	Ladungsträgerkonzentration
CGO	Cer-Gadolinium-Oxid
D	Probendicke
d_R	Rakelspaltweite
d_{hkl}	Gitterabstand
D_i	Diffusionskoeffizient
D_{10}, D_{50}, D_{90}	Partikelgröße
E	Elastizitätsmodul
E^p	Viskosität
E_A	Aktivierungsenergie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	energie dispersive Mikroanalyse
F	Faradaykonstante
g	Erdbeschleunigung

Gew. %	Gewichtsprozent
h	Probenhöhe
ICP-OES	inductively coupled plasma optical emission spectrometry
IEK-1	Institut für Energie- und Klimaforschung 1
IGCC	integrated gasification combined cycle
j_i	Fluss
K_A	Anisotropiefaktor
\dot{k}	Krümmungsrate
L	Membrandicke (Wagnergleichung)
l	Länge
LWO	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (Lanthanwolframat)
LWO-MoX	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ mit X mol% W ersetzt durch Mo
LWO-ReX	$\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ mit X mol% W ersetzt durch Re
MEK	Methyl-Ethyl-Keton
mol%	Molprozent
n	Beugungsordnung
n_s	Koordinationszahl
p_{H_2}	Wasserstoffpartialdruck
PE	Polyethylen
PEG 400	Polyethylenglycol mit einer mittleren Molekülmasse von 400
ppm	parts per million
PVB	Polyvinylbutyral
R	Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (solid oxide fuel cell)
SP	Sprühpyrolyse
SSR	solid state reaction
t_i	Überführungszahl
t	Schichtdicke
T	Temperatur
TG	Thermogravimetrie
u_i	Ladungsträgermobilität
v	Gießgeschwindigkeit
Vol. %	Volumenprozent
XRD	Röntgendiffraktometrie
x-y	Richtungen in der Gießebeine bei foliengegossenen Schichten
z	Dickenrichtung bei foliengegossenen Schichten
z_i	Ladung

1 Einleitung und Zielsetzung

Wasserstoff hat das Potential fossile Brennstoffe, die heutzutage überwiegend in Kraftwerken und einer Vielzahl mobiler Anwendungen eingesetzt werden, zu ersetzen. Reines H_2 kann Brennstoffzellen, Verbrennungsmotoren und Gasturbinen antreiben und hinterlässt als Abgas ausschließlich Wasser. Zudem nutzen wichtige chemische Prozesse, wie das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese, H_2 als Rohstoff [1] [2].

Eine weit verbreitete Möglichkeit H_2 zu gewinnen ist die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen (z.B. Methan) in H_2 und CO_2 mit Hilfe der Dampfreformierung und der sogenannten Wasser-Gas-Shiftreaktion. Hierzu wird dem Methan Wasserdampf zugegeben und es entsteht ein Synthesegas aus CO und H_2 . Diese Reaktion ist endotherm und wird unter Energiezufuhr und Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Die Prozesstemperatur kann 900 °C betragen. In einem weiteren Schritt wird das entstandene CO mit Wasserdampf zu CO_2 und H_2 umgesetzt. Die zweite Reaktion ist exotherm, sodass die freigesetzte Wärme effizient genutzt werden kann, wenn beide Reaktionen in einem Reaktor durchgeführt werden (autotherme Reformierung). Eine Optimierung dieses Prozesses kann durch die Integration einer Wasserstofftrennmembran in den Reaktor erfolgen. Hierdurch wird eine kontinuierliche Abfuhr des H_2 erreicht, die die gewünschten Reaktionen zur H_2 -Bereitstellung fördert. Um den hohen Temperaturen zu widerstehen, bietet sich vor allem ein keramisches Material an. Ein weiteres Anwendungsgebiet für Wasserstofftrennmembranen ist die Pre-Combustion-Capture Kraftwerkstechnik. Hierzu werden feste Brennstoffe wie z.B. Kohle zunächst partiell oxidiert, sodass hier ebenfalls ein Synthesegas aus CO und H_2 entsteht. Anschließend wird die beschriebene Wasser-Gas-Shiftreaktion durchgeführt. Durch den Einsatz von Membranen kann das H_2 vom CO_2 abgetrennt und in einer Gasturbine direkt zur Umwandlung in elektrische Energie genutzt werden. Dieses Kraftwerkskonzept ist unter dem Namen IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) bekannt. Das anfallende CO_2 kann gegebenenfalls gespeichert (z.B. in leeren Erdgaslagerstätten) oder für chemische Prozesse verwendet werden. Eine neuere Anwendung ist die Methanisierung in sogenannten Power-to-Gas-Anlagen, in denen mit überschüssigem Strom aus erneuerbaren Quellen und CO_2 Methan hergestellt wird [3]. Ein nachhaltiger Ansatz zur Gewinnung des H_2 besteht darin Biomasse (Pflanzenreste, Holz) als Ausgangsstoff zu verwenden. Das so abgetrennte H_2 kann direkt in einer Gasturbine verbrannt oder zur späteren Verwendung gespeichert werden.

Die genannten Beispiele zeigen das große Potential, das der Einsatz von Wasserstofftrennmembranen bietet. Aufgrund dessen ist das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung geträgerter protonenleitender Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung. Die Membran wird dabei von einem dichten keramischen Material gebildet. Durch die Protonenleitfähigkeit des Membranmaterials wird eine 100%-ige Selektivität gewährleistet, da keine anderen Gasbestandteile durch die Membran gelangen

können. Das bedeutet, dass aus einem Gasgemisch, welches H_2 enthält ausschließlich H_2 abgetrennt wird. Zusätzlich zur Protonenleitfähigkeit benötigt das Material eine Elektronenleitfähigkeit, um den Ladungsausgleich während des Protonentransports zu gewährleisten und es benötigt eine ausreichende thermochemische und mechanische Stabilität bei den zu erwartenden Umgebungsbedingungen. Das gewählte Membranmaterial ist das $La_{6-x}WO_{12-\delta}$ (LWO), das durch Substituierung mit Re und Mo in seiner Leitfähigkeit modifiziert werden kann. Zur Erhöhung des Wasserstoffflusses wird die Membrandicke auf ca. 20 μm reduziert, was jedoch zum Verlust der mechanischen Stabilität der Membran führt. Deshalb muss ein geeignetes Substrat hergestellt werden, das die Membran mechanisch stützt und den Gastransport sicherstellt. Ein möglicher Weg ist die Herstellung eines Verbunds aus einer dichten Membran mit einem arteigenen porösen Substrat mit einer Dicke von etwa 250-500 μm . Es wird zusätzlich auch artfremdes Material (MgO) getestet. Die Herstellung der Schichtverbunde erfolgt über das sequentielle Foliengießen. Hierzu müssen geeignete Suspensionen hergestellt und vergossen werden. Anschließend erfolgt die Sinterung der Membranen bei einem speziell entwickelten Temperaturprogramm, sowie eine detaillierte Untersuchung der Sintervorgänge und der entstehenden Mikrostruktur. Abschließend werden die Membran-Substrat-Verbunde am Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) in Valencia, in einem speziellen Messaufbau untersucht, der zur Bestimmung des Wasserstoffflusses durch die Membran dient.

2 Grundlagen

2.1 Anwendungen

Wasserstoff ist ein wichtiger Energieträger der Zukunft. Er kann in mobilen sowie stationären Anwendungen eingesetzt und darüber hinaus gespeichert werden. Die Verbrennung von Wasserstoff ist sehr umweltverträglich, da als Produkt ausschließlich Wasser entsteht [1].

Durch die genannten Vorteile des Wasserstoffs ist auch das Interesse an der Entwicklung von protonenleitenden Membranen groß [2]. Keramische Membranen können bei hohen Temperaturen als Sensoren [4] [5] [6], Elektrolyten in einer protonenleitenden Brennstoffzelle [7] [8] [9], in Dampfelektrolyseuren [10] [11] oder für die Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen [12] [13] [14] [15] eingesetzt werden.

Zwei Arten von Membranmaterialien können für die genannten Anwendungen eingesetzt werden, Materialien mit dominierender Protonenleitfähigkeit und Protonen-Elektronen-Mischleiter. Die dominierende Protonenleitfähigkeit ist für die Verwendung in Sensoren oder Elektrolyten einer protonenleitenden Brennstoffzelle notwendig. Für Anwendungen im Bereich der Wasserstoffproduktion aus Wasserdampf oder der Gastrennung werden Protonen-Elektronen-Mischleiter benötigt. Das Funktionsprinzip einer solchen Gastrennmembran ist schematisch in Abbildung 2.1 gezeigt.

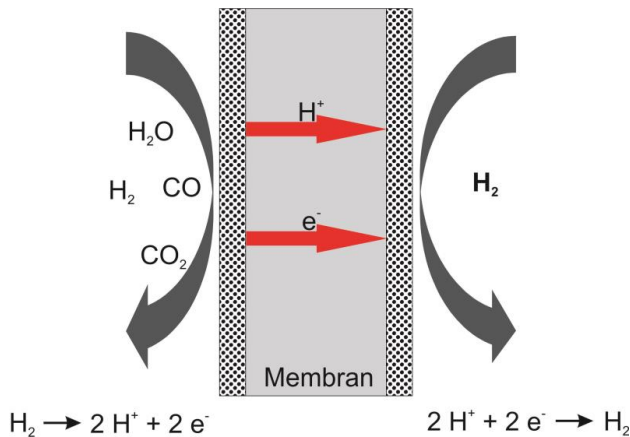


Abbildung 2.1: Funktionsweise einer Wasserstofftrennmembran.

Hierbei wird aus einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch reines H_2 abgetrennt, indem Protonen durch die Membran fließen. Die Triebkraft ist durch den Wasserstoffpartialdruckgradienten zwischen beiden Seiten der Membran gegeben. Um einen Ladungsausgleich herzustellen, müssen Elektronen sowie die Protonen in gleicher Richtung durch die Membran fließen.

Ein mögliches Einsatzgebiet für Protonen-Elektronen-mischleitende Membranen ist die Pre-Combustion Kraftwerkstechnik [16]. Hier werden fossile Brennstoffe, z.B. Methan (CH_4) [17] oder Kohle [18], zunächst partiell oxidiert, sodass ein Synthesegas aus CO und H_2 entsteht (Integrated gasification combined cycle = IGCC) [19] [17]. Anschließend wird über einen weiteren Prozessschritt, der Wassergas-Shiftreaktion, die Menge an H_2 weiter erhöht. Es entsteht außerdem CO_2 . Die direkte Abtrennung des H_2 durch eine Membran begünstigt diese Reaktion und als Folge erhält man reinen Wasserstoff, der für den Antrieb der Kraftwerksturbine genutzt werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Membranreaktors für eine autotherme Reformierung von Methan [19]. Hierbei laufen mit der katalytischen Dampfreformierung und der Wasser-Gas-Shiftreaktion zwei Reaktionen ab, bei denen H_2 entsteht. Der Wirkungsgradverlust eines solchen Systems mit gleichzeitiger CO_2 -Abtrennung wird von [20] mit 6,7% angegeben.

In Puertollano, Spanien befindet sich ein IGCC-Kraftwerk mit einer Leistung von 335 MW_{el} [21], bei dem ein Teil des Synthesegases zur Trennung von CO_2 und H_2 genutzt wird.

Das abgetrennte CO_2 kann künftig teilweise z.B. als Rohstoff für Power-to-Gas-Anlagen dienen, in denen überschüssiger Strom aus erneuerbaren Quellen zusammen mit H_2O und CO_2 in Methan umgewandelt wird [3] [22].

Eine weitere Brennstoffquelle für die IGCC-Technik stellt Biomasse dar [23]. In Schweden wurde ab 1998 für mehrere Jahre eine Anlage mit Holz betrieben [24].

2.2 Transportmechanismen zur Wasserstoffabtrennung

Im folgenden Abschnitt werden die Transportmechanismen, die bei der Wasserstoffabtrennung in einer Protonen-Elektronen-mischleitenden keramischen Membran ablaufen, näher beschrieben.

2.2.1 Defekte im Kristallgitter

Die Grundvoraussetzung für den Transport von Protonen durch das Kristallgitter eines keramischen Materials ist das Vorhandensein von Gitterdefekten. Zu ihnen zählen zum Einen die Punktdefekte, wie z.B. Leerstellen, die leere Gitterplätze darstellen. Diese spielen beim Transport von Protonen eine besondere Rolle, da sie die Diffusion ermöglichen. In einem keramischen Material, das durch den ionischen Bindungsanteil dominiert wird, kann eine Leerstelle, anders als in Metallen, nicht einzeln existieren. Fehlt beispielsweise ein Anion im Kristallgitter, so muss zur Wahrung der Ladungsneutralität ebenfalls ein Kation entfernt werden (Schottky, Anti-Schottky). Die andere Möglichkeit wäre ein Anion oder Kation, das seinen regulären Gitterplatz verlässt und sich auf einen Zwischengitterplatz begibt (Frenkel, Anti-Frenkel) [25].

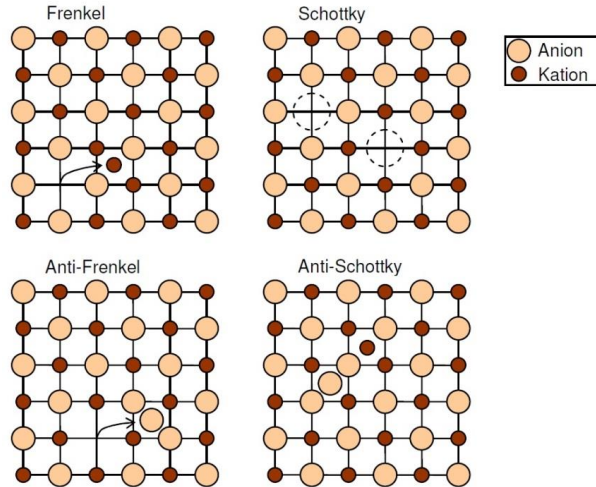


Abbildung 2.2: Punktdefekte, die in einem Ionenkristall vorkommen [26], nach [27].

Leerstellen sind thermodynamisch bedingt immer in einem festen, kristallinen Material vorhanden. Ihre Konzentration ist temperaturabhängig [28].

Leerstellen können allerdings auch durch gezieltes Austauschen von Ionen im Kristallgitter (Dotierung bzw. Substitution) erzeugt werden. Hierzu ist in Abbildung 2.3 beispielhaft die Substitution von zwei Zr^{4+} durch zwei Ca^{2+} Ionen in ZrO_2 gezeigt. Zur Erfüllung der Ladungsneutralität müssen deshalb zwei Sauerstoff Leerstellen gebildet werden.

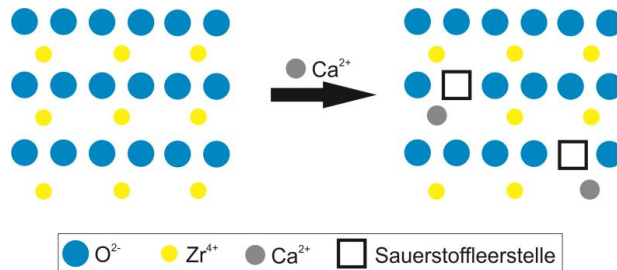
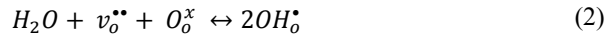
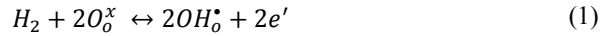


Abbildung 2.3: Das Ersetzen von Zr^{4+} durch Ca^{2+} in ZrO_2 führt zur Entstehung von zwei Sauerstoff Leerstellen nach [25].

Die zweite, für den Protonentransport wichtige Gruppe von Defekten sind die Hydroxiddefekte. Diese beschreiben die Tatsache, dass ein Proton keine eigene Elektronenhülle besitzt und deshalb sehr stark mit den Valenzelektronen eines oder zweier nächster Nachbarn innerhalb eines oxidischen Materials (Sauerstoffionen) interagiert. Das Ergebnis ist die Bildung einer O-H Bindung, die kürzer ist als der Radius des Sauerstoffions.

Somit liegt das Proton tief innerhalb der Elektronenhülle des Sauerstoffs und bildet einen Hydroxiddefekt [4].

Die Bildung eines Hydroxiddefekts kann über zwei unterschiedliche Wege geschehen. In [29], [30], [5] werden die folgenden Reaktionsgleichungen angegeben.



Wobei O_o^x ein Sauerstoffion auf einem Sauerstoffplatz, OH_o^\bullet einen Hydroxiddefekt auf einem Sauerstoffplatz und $v_o^{\bullet\bullet}$ eine Sauerstoffleerstelle bezeichnet (Kröger-Vink-Notation). Die Aufnahme von Protonen in das Kristallgitter kann also über die Aufspaltung von Wasserstoffgas oder Wasser geschehen.

2.2.2 Protonentransport

Der Protonentransport in einem oxidischen Material kann über zwei unterschiedliche Mechanismen ablaufen. Der einfachste ist nach [4] der sogenannte Vehikel-Mechanismus. Dabei wird von einer Diffusion des Hydroxidions innerhalb des Oxidgitters ausgegangen [31], wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Diffusion ist über den Leerstellen- oder den Zwischengittermechanismus möglich.

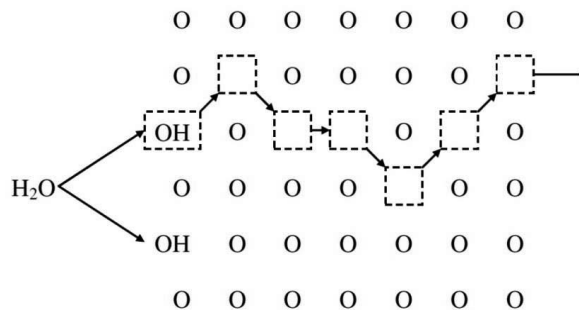


Abbildung 2.4: Protonentransport über den Vehikel-Mechanismus [26].

Der zweite Protonentransportmechanismus ist der freie Protonentransport (nach Theodor von Grotthuss auch Grotthuss Mechanismus genannt). [4] und [30] beschreiben den Vorgang wie folgt. Das Proton rotiert die meiste Zeit um das Sauerstoffion, an das es gebunden ist. Bei dieser Rotation bildet es zeitweise schwache Bindungen mit benachbarten Ionen. Hin und wieder kommt es zu einem Überspringen des Protons auf ein anderes Sauerstoffion, dies ist in Abbildung 2.5 schematisch gezeigt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung ist allerdings

niedrig, wenn man von einem statischen Gitter ausgeht. Deshalb müssen die Gitterschwingungen des Wirtsgitters mit in Betracht gezogen werden. Während einer Schwingung nähern sich zwei Sauerstoffionen an, dadurch wird die Energiebarriere für einen Protonensprung abgesenkt [30]. Diese Energiebarriere beträgt nach [30] nur einen Bruchteil der Energie, die für die Diffusion von Sauerstoffleerstellen überwunden werden muss.

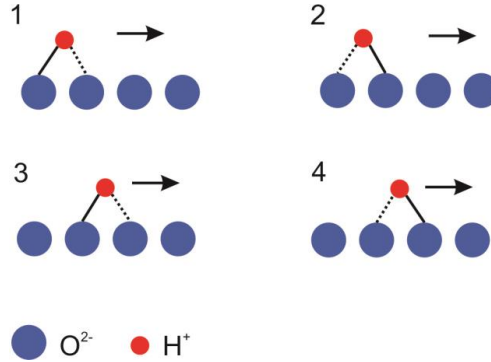


Abbildung 2.5: Freier Protonentransport innerhalb des Kristallgitters eines Oxids.

2.2.3 Elektrische Leitfähigkeit und H₂-Fluss

Die Gesamtleitfähigkeit eines mischleitfähigen Materials setzt sich aus seinen partiellen Leitfähigkeiten zusammen. Dies sind die ionische σ_{ion} (z.B.: H⁺ oder O²⁻) und die elektronische Leitfähigkeit σ_{el} (Elektronen und Elektronenlöcher) [32].

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ion} + \sigma_{el} \quad (3)$$

Der Anteil einer partiellen Leitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit wird mit Hilfe der Überföhrungszahl t_i ausgedrückt [32].

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{tot}} \quad (4)$$

Die Summe der Überföhrungszahlen eines Materials muss gleich 1 sein.

Die Nernst-Einstein-Gleichung setzt die Leitfähigkeit eines Materials in Zusammenhang mit der Ladungsträgerkonzentration und dessen Beweglichkeit im leitenden Medium [5].

$$\sigma_i = z_i F c_i u_i = (z_i F)^2 c_i B_i = \frac{(z_i F)^2 c_i D_i}{RT} \quad (5)$$

(σ_i : Leitfähigkeit für einen Ladungsträger i ; z_i : Ladung; F : Faraday-Konstante; c_i : Konzentration des Ladungsträgers i ; u_i : Ladungsträgermobilität; B_i : Mechanische Mobilität; D_i : Diffusionskoeffizient des Ladungsträgers; R : Gaskonstante; T : Temperatur)

Der Diffusionskoeffizient ist temperaturabhängig und kann über die folgende Gleichung ausgedrückt werden [5].

$$D_i = D_0 \exp -\frac{E_A}{RT} \quad (6)$$

Der Diffusionskoeffizient und die Hydroxiddefektkonzentration sind die wichtigsten Parameter für die Protonenleitfähigkeit eines Materials.

Der Fluss j_i eines Ladungsträgers, der eine gerichtete Diffusion darstellt, ist in der folgenden Gleichung beschrieben [30].

$$j_i = c_i B_i F_i = c_i B_i \left(\frac{-dP_i}{dx} \right) \quad (7)$$

Demnach ist der Fluss eines Ladungsträgers neben der Ladungsträgerkonzentration und der mechanischen Beweglichkeit noch von einer anliegenden Triebkraft F_i abhängig. Diese wird mit Hilfe des Potentialgradienten $\frac{-dP_i}{dx}$ dargestellt.

Bei einer Membran zur Wasserstoffabtrennung wird der Potentialgradient durch den Wasserstoffpartialdruckgradienten zwischen beiden Membranseiten repräsentiert. Geht man von einer dominierenden Festkörperdiffusion durch die Membran aus, so ergibt sich nach Wagner der Wasserstofffluss durch eine Protonen-Elektronen mischleitende Membran anhand folgender Gleichung [30].

$$j_{H^+} = \frac{-RT}{2F^2 L} \int_I^{II} \sigma_{e^-} t_{H^+} d \ln p_{H_2} \quad (8)$$

(p_{H_2} : Wasserstoffpartialdruck; L : Membrandicke)

Der Wasserstofffluss durch ein mischleitendes Material hängt also von drei Gruppen von Faktoren ab. Diese werden von den Betriebsbedingungen, den Materialeigenschaften (Protonen-, Elektronenleitfähigkeit) und der eingesetzten Materialdicke gebildet.

2.2.4 Wasserstoffabtrennung

Zur Wasserstoffabtrennung wird das mischleitende Material in Form einer gasdichten Membran hergestellt. Die Membran trennt die beiden Gasräume, die als „Feed und „Sweep“

bezeichnet werden. Die zurückgehaltenen Komponenten werden als „Retentat“, die durch die Membran transportierten als „Permeat“ bezeichnet (siehe Abbildung 2.6).

Im Fall der Wasserstoffabtrennung ist die Triebkraft durch den Gradient der Wasserstoffpartialdrücke zwischen Feed- und Sweepseite der Membran (Abbildung 2.6 a)) gegeben. Dadurch entsteht, wie in Gleichung 8 beschrieben, ein Wasserstofffluss durch die Membran.

Wird die Sweepseite befeuchtet, entsteht zusätzlich ein Sauerstoffpartialdruckgradient, der einen Sauerstofftransport durch die Membran auslöst (Abbildung 2.6 b)), vorausgesetzt das eingesetzte Membranmaterial ist Sauerstoffionenleitfähig. Dieser Effekt führt zu einer Aufspaltung des Wassers in ein Sauerstoffion und Wasserstoffgas auf der Sweepseite. Es erfolgt ein Sauerstofftransport zur Feedseite, an der sich das Sauerstoffion mit dem vorhandenen H_2 zu Wasser verbindet. Je nach Wahl der Messbedingungen können beide Effekte parallel auftreten.

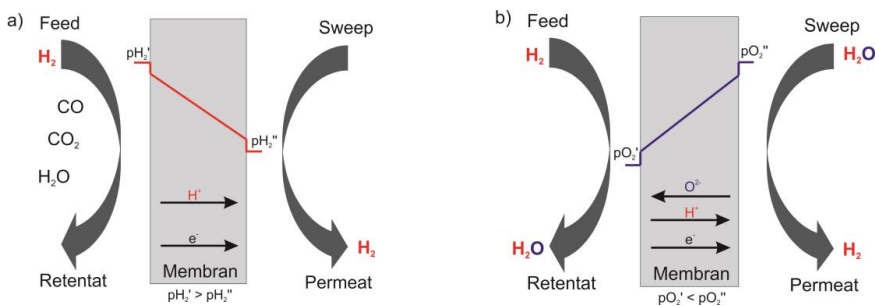


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung a) des Protonentransports durch eine Protonen-Elektronen mischleitende Membran. b) Zusätzliche Wasserstoffproduktion durch Wasseraufspaltung und Sauerstoffionendiffusion. Nach [26].

2.3 Membranmaterialien

Für den Einsatz als keramische Wasserstofftrennmembran kommen grundsätzlich verschiedene Klassen von Materialien in Frage [26] [30] [2].

Iwahara et al. [10] fanden heraus, dass Strontium Cerate Protonenleitung zeigten. Andere Materialien mit einer Perowskitstruktur, wie $BaZrO_3$ und $BaCeO_3$ und auch Y_2O_3 wurden beispielsweise in [33] [34] [35] [36] [10] [2] [29] beschrieben. Y-dotiertes $BaCeO_3$ zeigte eine Gesamtleitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [36], allerdings war die Stabilität in CO_2 und schwefelhaltiger Atmosphäre sehr gering. Dies ist ein allgemeiner Nachteil der perowskitischen Materialien, die Erdalkalimetalle enthalten [34].

Weitere Materialklassen, die Protonenleitfähigkeit aufweisen sind Seltenerden-Sesquioxide, wie Tb_2O_3 [37], Pyrochlore ($La_2Zr_2O_7$) [38] und eine Reihe von Tantalaten und Niobaten, wie z.B. $LaNbO_4$ [39]. Die letztgenannten besitzen allerdings eine niedrigere Leitfähigkeit, als die zuvor genannten.

Eine Materialklasse, die eine gute thermochemische Stabilität in der Betriebsatmosphäre und eine hohe Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit kombiniert ist das Lanthanwolframat ($\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$) [40]. Dadurch gelangten auch andere Lanthanoid-Wolframate in den Fokus der Forschung [41], wie z.B. $\text{Er}_6\text{WO}_{12}$ [42], $\text{Eu}_6\text{WO}_{12}$ [43], $\text{Nd}_6\text{WO}_{12}$ [43], $\text{Nd}_5\text{LaWO}_{12}$ [44]. Im Folgenden wird der bisherige Stand der Forschung im Bereich des $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ bezüglich der Phasenstabilität, der Kristallstruktur und der Transporteigenschaften zusammengefasst.

2.3.1 $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (LWO)

Untersuchungen von [45] zeigten, dass die anfängliche Annahme einer $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ -Phase falsch war. Stattdessen wurde klar, dass das gewünschte Material einen Stabilitätsbereich abhängig vom La/W-Verhältnis besaß. Dieser Stabilitätsbereich wurde von [45] mit einem La/W-Verhältnis von 5,2 – 5,7 angegeben. [46] zeigte, dass der Stabilitätsbereich ebenfalls von der Sintertemperatur abhängt, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass W bestimmte Gitterplätze des La einnehmen kann und somit als Donator wirkt. Dadurch sinkt die Anzahl an Sauerstoffleerstellen aufgrund des nötigen Ladungsausgleichs. Eine geringere Sauerstoffleerstellenkonzentration führt zu einer Stabilisierung der Struktur. Deshalb kann bei niedrigeren Temperaturen einphasiges LWO mit einem größeren W-Gehalt erreicht werden [47].

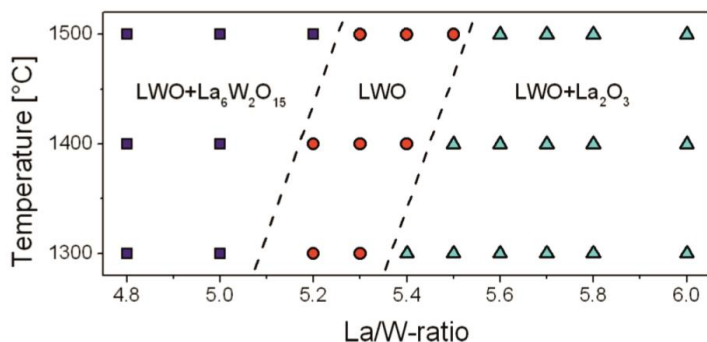


Abbildung 2.7: Einphasigkeitsbereich des LWO in Abhängigkeit von der Temperatur und vom La/W-Verhältnis [46].

Fremdphasen

Verlässt man den Einphasigkeitsbereich des LWO durch ein zu großes bzw. zu kleines La/W-Verhältnis oder eine falsche Sintertemperatur, können zwei Arten von Fremdphasen auftreten. Bei einem La-Überschuss wird freies La_2O_3 gebildet. Bei einem Überschuss von W entsteht $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$. Beide Stoffe sind schädlich für die Membran, deshalb sollte ihre Bildung verhindert werden. La_2O_3 ist hygroskopisch und wandelt sich an Luft durch die Luftfeuchtigkeit in $\text{La}(\text{OH})_3$ um, was zu einer starken Volumenzunahme und zur Zerstörung der Probenkörper führt [26]. Das Auftreten von $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ ist hingegen weniger kritisch. Das

Material durchläuft im Temperaturbereich von 150-900 °C vier Phasentransformationen, die jeweils unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten nach sich ziehen. Da alle auftretenden $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ -Phasen im orthorhombischen Kristallsystem vorliegen, besteht zusätzlich eine Richtungsabhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten. Aus diesem Grund kommt es beim Aufheizen und Abkühlen zwangsläufig zu Rissbildung [48].

2.3.2 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur des LWO ist komplex und wurde in der Vergangenheit von mehreren Forschergruppen untersucht [49] [41] [45] [50] [51].

Die neuesten Erkenntnisse von [50] zeigen das LWO mit der Strukturformel $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+1.5x}\text{V}_{2-1.5x}$, wie in Abbildung 2.8 zu sehen ist. Es handelt sich um eine Defekt-Fluorit-Struktur, die dem des $\text{Y}_7\text{ReO}_{14-\delta}$ ähnelt [52]. Die Dichte wird von [45] mit $6,4 \text{ g cm}^{-3}$ angegeben.

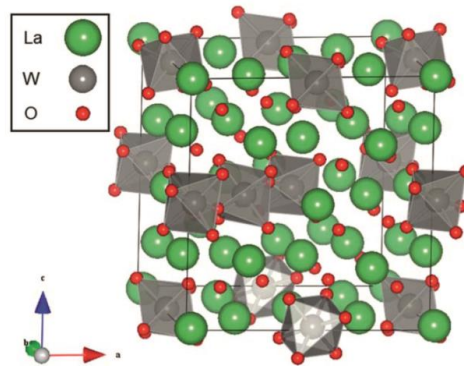


Abbildung 2.8: Kristallstruktur von LWO nach aktuellsten Erkenntnissen [50].

2.3.3 Transporteigenschaften

Leitfähigkeit

LWO mit einem La/W-Verhältnis von 5,8 ($\text{La}_{5,8}\text{WO}_{12-\delta}$) wurde erstmals von Shimura et al. erwähnt. Es zeigte eine Gesamtleitfähigkeit in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 800 °C in feuchtem H_2 [40]. Seitdem wurde LWO in reiner Form [41] [46] und auch in Verbindung mit anderen Elementen aus der Reihe der seltenen Erden (z.B. $\text{Nd}_5\text{LaWO}_{12}$, $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$) [44] [53] [46] untersucht. LWO zeigte aufgrund seiner hohen kristallographischen Symmetrie eine große Hydroxiddefektstabilität bis etwa 800 °C, was zu einer hohen Protonenleitfähigkeit bis zu dieser Temperatur führt. Die dominierende Protonenleitfähigkeit wurde von [54] und [55] gezeigt, indem ein Isotopeneffekt festgestellt wurde. Die partiellen Leitfähigkeiten der einzelnen Ladungsträger wurden ebenfalls in [54]

gemessen und sind in Abbildung 2.9 zu sehen. Bei erhöhten Temperaturen ab etwa 600 °C sind auch Sauerstoffionen und Elektronen an der Gesamtleitfähigkeit beteiligt. Ab 800 °C wird die Elektronenleitfähigkeit der dominante Anteil. Die Protonenleitfähigkeit beginnt abzufallen weil eine Verringerung der Hydroxiddefektkonzentration einsetzt.

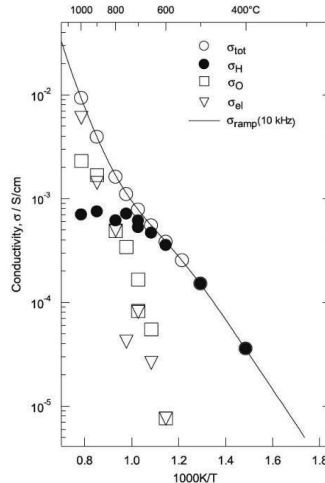


Abbildung 2.9: Gesamtleitfähigkeit und partielle Leitfähigkeiten von LWO mit 5 mol% Ca-Dotierung [54].

Die Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit des LWO von der Temperatur und der verwendeten Atmosphäre wurde detailliert in [26] beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die Leitfähigkeit in unterschiedlichen Atmosphären und Temperaturbereichen von verschiedenen Mechanismen dominiert wird, was zur Veränderung der Steigung der Leitfähigkeitskurve führt (siehe auch Abbildung 2.9). In feuchten Atmosphären dominiert bis ca. 750 °C die Protonenleitfähigkeit, während in trockenen Atmosphären die Elektronenleitfähigkeit in diesem Temperaturbereich vorherrscht. Oberhalb von 750 °C dominieren in feuchten und in trockenen Atmosphären die Elektronen und Sauerstoffionenleitfähigkeiten, was an der Abnahme der Hydroxiddefektkonzentration bei erhöhten Temperaturen liegt.

Wasserstofffluss

Der Wasserstofffluss durch Kompaktproben aus LWO wurde in [26] untersucht. Die Messungen fanden dabei in vier unterschiedlichen Konfigurationen statt (siehe Tabelle 3.5). Die Bezeichnung der Konfiguration bezieht sich jeweils immer auf den Zustand der Feed/Sweepseite. Dry/wet bedeutet also z.B., dass die Feed-Seite trocken und die Sweepseite befeuchtet war. Abbildung 2.10 zeigt die Abhängigkeit des Wasserstoffflusses durch eine LWO-Membran mit einer Dicke von 900 µm in Abhängigkeit von der Temperatur und der verwendeten Messkonfiguration aus [26].

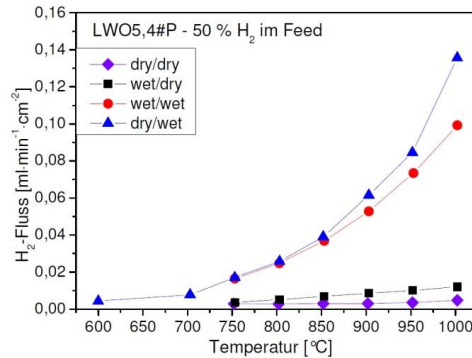


Abbildung 2.10: Wasserstofffluss von reinem LWO in unterschiedlichen Messkonfigurationen [26].

Es ist zu erkennen, dass die Messkonfiguration einen entscheidenden Einfluss auf den Wasserstofffluss durch die Membran hatte. In [26] wird dies detailliert erläutert, hier folgt eine kurze Zusammenfassung.

In dry/dry wurde der niedrigste Wasserstofffluss festgestellt. Der Grund dafür wird in [26] mit einer sehr geringen Hydroxiddefektkonzentration, aufgrund der trockenen Umgebung, angegeben. In wet/dry bewegte sich der Wasserstofffluss in einer ähnlichen Größenordnung wie in dry/dry. In [26] wird dies mit der Verteilung der Hydroxiddefektkonzentration innerhalb der Membran begründet. Diese war wegen der feuchten Atmosphäre auf der Feedseite größer als auf der Sweepseite, sodass ein Gradient in der Hydroxiddefektkonzentration entstand, wodurch die Protonendiffusion behindert wurde [26]. Die anderen beiden Konfigurationen zeigten Wasserstoffflüsse, die bei 1000 °C um etwa eine Größenordnung höher waren als die bereits beschriebenen. In wet/wet war die Hydroxiddefektkonzentration aufgrund der feuchten Feed- und Sweepseite über die gesamte Membrandicke groß, was die Protonendiffusion begünstigte [26]. Zusätzlich bestand ein Sauerstoffpartialdruckgradient, der zu einer Sauerstoffionendiffusion von der Sweep- zur Feedseite und damit zu einer H₂-Produktion durch Wasseraufspaltung auf der Sweepseite führte [26]. In dry/wet wurde der höchste Wasserstofffluss gemessen. In dieser Konfiguration war die Hydroxiddefektkonzentration auf der Sweepseite größer als auf der Feedseite. Die Protonendiffusion wurde dadurch nicht behindert [26]. Der Sauerstoffpartialdruckgradient zwischen Sweep- und Feedseite war größer als in wet/wet, wodurch die Wasseraufspaltung erhöht wurde [26]. Insgesamt führte dies zu einer Erhöhung des H₂-Flusses in dry/wet im Gegensatz zu wet/wet.

2.3.4 Stabilität

Die chemische Stabilität von LWO wurde in [56] in zwei unterschiedlichen Atmosphären untersucht. Die erste enthielt 155 ppm H₂S, 4,43% CO₂, 2,12% CO und 92,09% H₂. Die

zweite verwendete Atmosphäre bestand aus 1000 ppm COS, 100 ppm HCN, 4% CO₂, 46% CO, 46% H₂ und 4% H₂O. Die Messungen wurden bei maximal 500 °C für bis zu 40 h durchgeführt. Es konnte keine Bildung von unerwünschten Phasen mittels XRD festgestellt werden. Weitere Untersuchungen zur Stabilität von LWO unter anwendungsnahen Bedingungen wurden in [57] durchgeführt. Dabei wurden Auslagerungen bei Temperaturen von 600 – 900 °C für 72 h in möglichen Shift-Reaktor-Atmosphären durchgeführt. Die genauen Gaszusammensetzungen sind in Tabelle 3.4 zu finden. Ungesinterte Proben zeigten die Bildung von verschiedenen Nebenphasen bei Temperaturen von 600 - 800 °C. Darunter Carbonate und La(OH)₃. Bei gesinterten Proben war die Stabilität im Gegensatz zu ungesinterten verbessert. Es bildete sich in geringen Mengen La₂O₃, was als kritisch angesehen werden kann. Die chemische Stabilität bei Temperaturen ab 850 °C wurde als gut bewertet, was eine Anwendung in diesem Temperaturbereich interessant macht. Die mikrostrukturelle Stabilität war sehr gut [57].

2.4 Material- und Mikrostrukturentwicklung

Die Wagnergleichung (Gleichung 8) zeigt verschiedene Möglichkeiten, wie der Wasserstofffluss durch eine mischleitende Membran erhöht werden kann. Die Leitfähigkeit kann durch gezielte Materialoptimierung (Dotierung/Substituierung) verändert werden. Von der Herstellungs- und Materialseite her kann die Membrandicke durch die Verwendung geeigneter Herstellkonzepte und Methoden reduziert werden. Dazu wird ein asymmetrischer Aufbau verwendet.

2.4.1 Substituierung

Die Eigenschaften keramischer Werkstoffe können durch die gezielte Zugabe von Fremdelementen verändert und angepasst werden. Hierbei spricht man bei der Zugabe von geringen Mengen von Dotierung, bei größeren Mengen der Fremdatome von Substituierung. Beim LWO ist das Ziel der Substituierung die Erhöhung der Leitfähigkeit des Materials, um so die Wasserstoffpermeation zu steigern. Hierfür stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Die erste ist das Einbringen von Kationen mit niedrigerer Wertigkeit in das Kristallgitter (Akzeptorsubstitution), was abhängig von den Umgebungsbedingungen zur Bildung von Sauerstoffleerstellen, Hydroxidionen oder Elektronenlöchern führt. Die zweite Möglichkeit sind Kationen, die ihre Wertigkeit dynamisch ändern können. Die Änderung erfordert eine geringe Aktivierungsenergie und führt zu einer Steigerung der Elektronenleitfähigkeit des Materials [26].

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Substituierung von Ionen sind ihre Radien. Diese dürfen nicht zu weit auseinanderliegen, da sonst der Einbau erschwert wird und nur noch begrenzt möglich ist. Als Faustformel wird ein Größenunterschied von etwa 15% angegeben [25].

In [26] wurden verschiedene Elemente ausgewählt, die als Substitutionselemente für La und W im LWO-Gitter fungierten. Als Akzeptoren waren dies auf dem La- Platz unter anderem Mg und Ca. Als Ionen, die leicht ihre Wertigkeit ändern, wurden z.B. Ce, Nd und Tb eingesetzt. Die W-Position wurde mit Re, Mo und Ir ersetzt. Re (4+, 5+, 6+, 7+) und Mo (3+, 4+, 5+, 6+) können vier unterschiedliche Wertigkeiten annehmen, Ir (3+, 4+, 5+) drei.

Es stellte sich heraus, dass eine Substitution des La keine Erhöhung der Leitfähigkeit nach sich zog. Bei der Substitution des W wurden hingegen erhöhte Leitfähigkeiten festgestellt, die vor allem auf eine Steigerung der elektronischen Leitfähigkeit zurückzuführen waren [26] [58].

Als vielversprechendste Elemente erwiesen sich Re und Mo mit einer Konzentration von jeweils 20 mol% auf dem W-Platz.

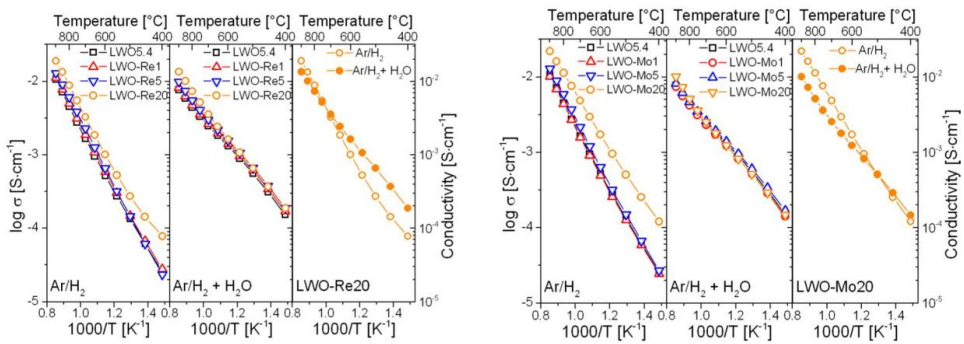


Abbildung 2.11: Leitfähigkeit von Re- und Mo-substituiertem LWO [26].

Beim Wasserstofffluss in Kompaktproben konnten durch die Substituierung mit Re und Mo erheblich höhere Flussraten erzielt werden, wie in Abbildung 2.12 gezeigt ist. Für vergleichbare Flussraten sind bei den substituierten Membranen 200°C niedrigere Temperaturen nötig, als bei der unsubstituierten Variante. Detailliertere Angaben sind in [26] und in [59] zu finden.

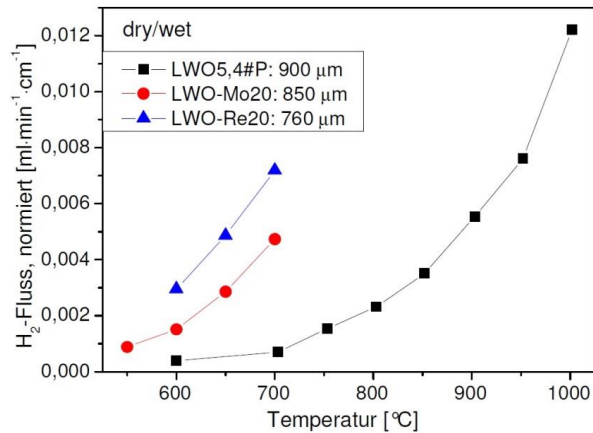


Abbildung 2.12: Auf die Dicke normierter Wasserstofffluss durch substituierte und unsubstituierte Vollmaterialmembranen aus LWO in dry/wet Konfiguration [26].

2.4.2 Mehrschichtiger Aufbau der Membranstruktur

Die Reduzierung der Membrandicke führt zur Verringerung der mechanischen Stabilität der Membran. Bei einem asymmetrischen Aufbau wird die mechanische Stabilität nicht von der Membran selbst, sondern von einem Substrat auf dem eine Membranschicht aufgebracht ist, gewährleistet. Zusätzlich zur mechanischen Stabilität muss das Substrat porös sein, um den Gastransport sicherzustellen. Solch ein Aufbau wird z.B. in [60] für die Herstellung von Sauerstofftrennmembranen beschrieben. In Abbildung 2.13 ist der Querschliff eines asymmetrischen Membran-Substrat-Verbunds dargestellt. In dieser Arbeit wird das sequentielle Foliengießen angewendet, um die beschriebenen Strukturen herzustellen.

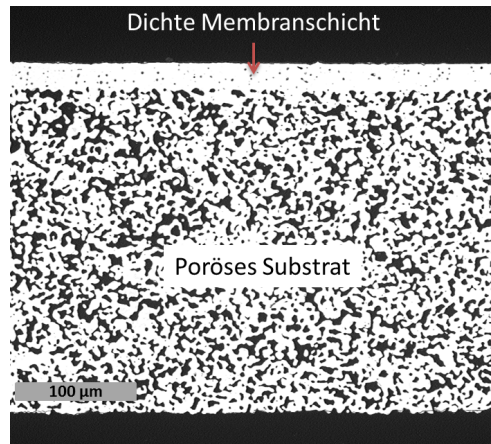


Abbildung 2.13: Asymmetrischer Membran-Substrat-Verbund mit gasdichter Membranschicht und porösem Substrat.

Eine weitere Möglichkeit asymmetrische Membranen aus LWO herzustellen wird in [61] und [62] beschrieben. Dort werden uniaxial gepresste Substrate mit dem Dip-Coating-Verfahren beschichtet.

Bei der Materialauswahl besteht die Möglichkeit ein zur Membran artgleiches oder artfremdes Substrat zu nutzen.

2.4.3 Auswahl eines geeigneten Substratmaterials

Artgleiches Substratmaterial

Ein LWO Substrat mit einer LWO-Membran zu nutzen bietet einige Vorteile. Es müssen keine chemischen Reaktionen zwischen den beiden Komponenten befürchtet werden. Unterschiede in der thermischen Ausdehnung sind ebenfalls nicht vorhanden. Der große Nachteil ist jedoch der hohe Preis, da LWO vergleichsweise seltene und damit teure Elemente enthält, die für den Einsatz als Substrat in größeren Mengen benötigt werden.

Artfremdes Substratmaterial

Ein artfremdes Substratmaterial für eine LWO Membran hat den Vorteil, dass ein preisgünstiges Material gewählt werden kann. Die Nachteile liegen jedoch im unterschiedlichen thermischen Verhalten und einer möglichen Bildung von Nebenphasen. Dadurch wird die Auswahl eines geeigneten Materials erheblich eingeschränkt.

Um ein geeignetes artfremdes Substratmaterial zu finden, wurden bereits von J. Seeger Untersuchungen zur chemischen Kompatibilität und zum thermischen Ausdehnungsverhalten durchgeführt [26]. Es wurden Mischungen aus LWO und den aus der SOFC-Entwicklung sehr gut bekannten CGO, NiO und 8YSZ sowie MgO hergestellt und bei unterschiedlichen

Temperaturen ausgelagert, wie in Tabelle 2.1 zusammengefasst ist. Dabei wurde deutlich, dass sowohl NiO als auch 8YSZ mit LWO reagierten und Nebenphasen bildeten. MgO und CGO zeigten dagegen keine Reaktionen.

Tabelle 2.1: Untersuchte Werkstoffe, die für den Einsatz als Substrat in Frage kommen aus [26].

Substratwerkstoff	600°C, 12 h	800°C, 12 h	1100°C, 5 h	1400°C, 5 h
MgO	Keine Fremdphase	Keine Fremdphase	Keine Fremdphase	Keine Fremdphase
CGO	Keine Fremdphase	Keine Fremdphase	Keine Fremdphase	Keine Fremdphase
NiO	Keine Fremdphase	Keine Fremdphase	La(Ni _{0,8} W _{0,2})O ₃ , La _{1,83} NiO _{3,84}	La(Ni _{0,8} W _{0,2})O ₃ , La _{1,83} NiO _{3,84}
8YSZ	Keine Fremdphase	Keine Fremdphase	La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ Zr ₂ O ₇

Der thermische Ausdehnungskoeffizient von CGO weist allerdings bei über 600°C einen starken temperaturabhängigen Anstieg auf, was zur Beschädigung der Verbunde führen würde. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von MgO ist etwas größer als der von LWO, was dazu führt, dass eine LWO-Membran beim Abkühlen unter Druckspannung gesetzt wird, was jedoch für die mechanische Stabilität eines Verbunds weniger kritisch ist als Zugspannung.

Aufgrund der guten Kompatibilität bezüglich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der chemischen Kompatibilität, wurde MgO als artfremdes Substratmaterial gewählt. Es kristallisiert in der kubischen NaCl-Struktur, ist ungiftig und kostengünstig. In dieser Arbeit wird ein MgO-Pulver von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit von 99,5% verwendet.

2.5 Foliengießen

Das Grundprinzip des Foliengießens besteht darin das keramische Pulver mit Hilfe verschiedener organischer Additive in eine fließfähige Form zu überführen (Schlicker), anschließend auf einer Polymerfolie auszugießen und mit Hilfe einer Klinge homogen auszubreiten. Hierzu stehen die Polymerfolie und die Klinge in Relativbewegung zueinander. Das Foliengießen ist ein Verfahren zur Herstellung flächiger keramischer Bauteile. Es wurde bereits 1947 vorgestellt und diente ursprünglich zur Herstellung von Kondensatoren [63]. Weitere wichtige Anwendungsgebiete für das Foliengießen sind z.B. die Herstellung von Substraten für mikroelektronische Bauteile [64] oder die Herstellung von piezoelektrischen Sensoren [65]. In der Energietechnik bietet die Herstellung von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) ein großes Anwendungsgebiet. Einige Arbeiten am Forschungszentrum Jülich befassten sich mit dem Foliengießen von Substraten und Elektrolyten im Bereich der SOFC [66] [67] [68]. Im Bereich der Gastrennmembranen wurden bereits erfolgreich

sauerstoffleitende Membranen foliengegossen [60] [69]. Weirich et al. beschreiben die Herstellung von LWO-Schichten mittels Foliengießen [70]. Hierbei wurde ein Ethanol basierter Schlicker verwendet. Andere Arbeiten beschäftigen sich mit der theoretischen Beschreibung des Foliengießprozesses. Eine Untersuchung des Fließverhaltens keramischer Schlicker beim Foliengießen wird z.B. in [71] und [72] gegeben. Gaskell et al. analysierten das Fließverhalten des Schlickers innerhalb des Reservoirs in Abhängigkeit der Reservoirgeometrie [73].

2.5.1 Schlicker

Als Schlicker wird die Suspension des keramischen Pulvers bezeichnet. Zur Einstellung der gewünschten Verarbeitungseigenschaften werden verschiedene organische Additive, wie Binder und Plastifizierer, eingesetzt.

Zusammensetzung

In dieser Arbeit wurde ein am IEK-1 gebräuchliches Schlickersystem verwendet, das bereits für SOFC [66] und Sauerstofftrennmembranen [74] [69] zum Einsatz kam.

Die einzelnen Schlickerkomponenten, die eingesetzten Chemikalien und deren Funktion sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. Nachfolgend werden sie genauer erklärt.

Tabelle 2.2: Liste der eingesetzten Komponenten für die Schlickerherstellung.

Komponente	Verwendete Chemikalie	Funktion
Keramisches Pulver	LWO, MgO	Membran-/Substratwerkstoff
Porenbildner	Reisstärke	Einstellung der Restporosität
Lösemittel	MEK/Ethanol 66:34	Transportmittel
Dispergiermittel	Nuosperse FX 9086	Deagglomeration der Pulverpartikel
Binder	PVB-98	Polymermatrix
Plastifizierer I	S-2075	Verbesserung der Folieneigenschaften
Plastifizierer II	PEG 400	Verbesserung der Folieneigenschaften

Keramisches Pulver

Das verwendete keramische Pulver bildet den späteren Membran- bzw. Substratwerkstoff. Es ist nötig die Schlickerformel speziell an das verwendete Pulver anzupassen. Wichtige Pulverparameter sind die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform, die spezifische Oberfläche und die Dichte. Sie alle spielen bei der Dispergierung und der Verarbeitung eine entscheidende Rolle und sollten daher gut untersucht sein. Des Weiteren ist es wichtig das Ausgangspulver auf Verunreinigungen zu analysieren, da hierdurch die Eigenschaften des fertigen Bauteils erheblich verschlechtert werden können [75].

Porenbildner

Porenbildner dienen dazu die Mikrostruktur der Substratschicht einer asymmetrischen Membran gezielt einzustellen. Sie werden dem Schlicker als Füllmaterial hinzugegeben und während einer Temperaturbehandlung ausgebrannt, um ein Porenvolumen zu hinterlassen. Die gebräuchlichsten Porenbildner sind Polyethylen, Graphit und Stärke [76]. Kommerziell verfügbare Stärke unterscheidet sich in ihrer Partikelgröße erheblich je nach Ursprungspflanze [77] [78]. Reisstärke und Maisstärke wurden in dieser Arbeit verwendet, da sie bereits gut untersucht und am IEK-1 erfolgreich eingesetzt wurden [78].

Lösemittel

Das Lösemittel sorgt dafür, dass das keramische Pulver und Additive in eine flüssige Form überführt werden und dadurch für das Foliengießen verarbeitbar werden. Es ist möglich mit wässrigen oder organischen Systemen zu arbeiten. Wässrige Lösemittel haben den Vorteil umweltfreundlich zu sein, benötigen allerdings viel Energie für die Trocknung. Die größten Nachteile der organischen Lösemittel sind mögliche Gesundheitsgefahren. Die Trocknung ist hier allerdings wesentlich einfacher als bei wasserbasierten Schlickern. Zusätzlich können auch Lösemittelgemische eingesetzt werden, um die Trocknungseigenschaften und die Kompatibilität zu eingesetzten Additiven zu verbessern [75].

In dieser Arbeit wird eine Mischung aus Ethanol und Methyl-Ethyl-Keton (MEK) verwendet. Die Mischung verhält sich azeotrop, also wie ein einziges Lösemittel [79].

Dispergiermittel

Das Dispergiermittel ist nötig, um eine homogene Verteilung der Pulverpartikel im Schlicker und im Grünkörper zu erreichen. Es hat die Aufgabe die einzelnen Pulverpartikel innerhalb der Suspension zu trennen und Agglomeration zu verhindern. Um dies zu erreichen, besteht das Dispergiermittel aus einem Polymer mit aktiven Gruppen. Die aktiven Gruppen heften sich an die Pulveroberfläche. Je nach verwendetem Dispergiermittel geschieht die Trennung der Partikel elektrostatisch oder sterisch (siehe Abbildung 2.14). Die verwendete Chemikalie ist „Nuosperse FX9086“ und nutzt das Prinzip der sterischen Dispergierung.

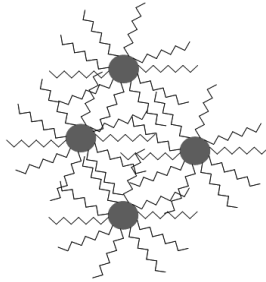


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des sterischen Wirkungsprinzips des verwendeten Dispergiermittels Nuosperse FX 9086.

Binder

Die Aufgabe des Binders im Foliengießschlicker ist die Fixierung der einzelnen Pulverpartikel in der Grünfolie. Dazu werden die Partikel in ein Polymernetzwerk eingelagert. Zusätzlich erhalten die Folien durch den Binder mechanische Stabilität, sodass sie z.B. transportiert und geschnitten werden können. Der Binder dient auch dazu die einzelnen Partikel voneinander zu trennen, ähnlich wie das Dispergiermittel [75] [80].

Ein weit verbreiteter Binder ist Polyvinylbutyral (PVB). Er wird auch in dieser Arbeit verwendet, da er bereits gut untersucht und ebenfalls am IEK-1 erfolgreich im Einsatz ist [81] [82] [83] [84].

Plastifizierer

Plastifizierer dienen dazu die mechanischen Eigenschaften der foliengegossenen Grünfolien anzupassen. So kann es z.B. nötig sein die Folie aufzuwickeln, sie aus der Gießanlage zu entnehmen oder zu stanzen. Um dies unbeschadet zu überstehen, muss die Folie eine gewisse Flexibilität besitzen, die durch Plastifiziermittel erreicht wird.

Es gibt grundsätzlich zwei Arten von Plastifiziermitteln. Typ I ist ein Weichmacher, der die Glasübergangstemperatur T_g des Binderpolymers durch eine Reaktion erniedrigt [75]. In dieser Arbeit wird „Solusolv S-2075“ verwendet. Ein Typ II Plastifizierer wirkt als Schmiermittel zwischen den Polymerketten des Binders und reduziert deren Reibung [75]. Hierfür kommt Polyethylenglykol (PEG 400) zum Einsatz.

2.5.2 Gießanlage

Die Gießversuche in dieser Arbeit werden auf der Mikrofoliengießanlage „KAROcast 300-7“ der Firma KMS Automation GmbH durchgeführt. Die Anlage ist in drei Bereiche eingeteilt, den Beschichtungsbereich, den Trocknungsbereich und den Schaltschrankbereich.

In Abbildung 2.15 ist der Aufbau der Anlage ohne den Schaltschrankbereich schematisch gezeigt. Nach der Abwicklung läuft die Trägerfolie über zwei Reinigungswalzen, die

anhaftende Verschmutzungen entfernen und danach in den Beschichtungsbereich mit der Gießeinheit. Hier wird der Schlicker mit der eingestellten Dicke auf die Trägerfolie aufgebracht. Anschließend durchläuft sie den Trockenbereich, in dem sich die sieben separat regulierbaren Heizplatten befinden. Zusätzlich wird durch ein Gebläse ein Luftstrom erzeugt, der der Folienvorschubrichtung entgegengesetzt ist. Der Trocknungsbereich ist zur Umgebung hin abgedichtet. Im inneren besteht ein leichter Unterdruck, sodass keine Lösemitteldämpfe in die Laborluft gelangen können.

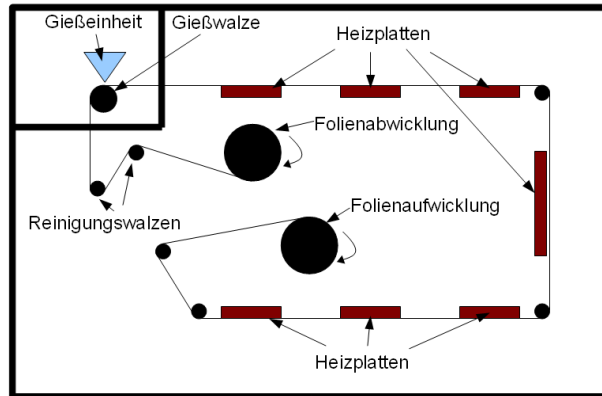


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der verwendeten Mikrofoliengießanlage "KAROcast 300-7".

In Abbildung 2.16 ist die Gießeinheit detaillierter dargestellt. Sie ist so konstruiert, dass sie nicht vollständig auf der Trägerfolie aufliegt, sondern durch zwei Stifte an der Unterseite einen Abstand von ca. 100 µm zur Trägerfolie besitzt. Der Schlicker wird von oben in das Schlickerreservoir eingefüllt. Die Folie wird über eine feststehende Walze gezogen. Auf diese Weise hat die Trägerfolie während des Gießvorgangs nur auf einer kleinen Fläche Kontakt zum Untergrund. Durch eine präzise behandelte Walzenoberfläche wird ein Übertragen von Oberflächenfehlern auf die gegossene Folie vermieden. Dies wirkt sich besonders bei sehr dünnen Folien aus. Die Klinge (Doctorblade) besteht aus präzisionsgeschliffenem Hartmetall und ist höhenverstellbar. Damit lässt sich der Gießspalt mit Hilfe zweier Mikrometerschrauben bis zu einer Größe von etwa 1,6 mm einstellen. Solch große Dicken sind allerdings nicht praktikabel, da der Weg von der Gießeinheit zur ersten Heizplatte eine leichte Steigung aufweist. Dadurch kann es zu einem Zurückfließen des Schlickers bei größeren Dicken kommen. Die Gießbreite beträgt 300 mm, kann aber durch spezielle Einsätze verringert werden.

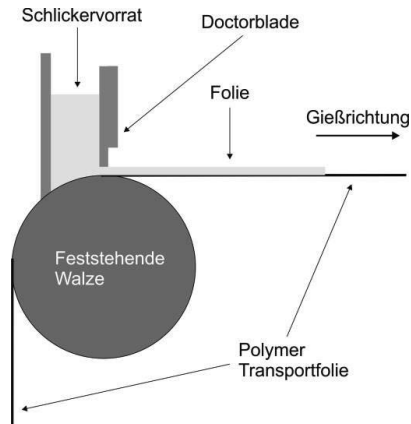


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Gießeinheit der Mikrofoliengießanlage "KAROcast 300-7".

2.5.3 Sequentielles Foliengießen

Als sequentielles Foliengießen wird der Prozess bezeichnet, bei dem zunächst durch Foliengießen mehrere Schichten übereinander aufgebracht und anschließend gemeinsam gesintert werden. Eine Besonderheit besteht darin, die dünne Funktionsschicht als erstes abzugießen und darauf die Substratschicht aufzubringen [69] [68] [67].

Der Vorteil dieser Herstellreihenfolge ist in Abbildung 2.17 und Abbildung 2.18 dargestellt. Versucht man eine dünne dichte Schicht auf ein poröses Substrat aufzubringen, so leidet die Schichtqualität darunter, da die großen Poren gefüllt werden und die dünne Schicht fehleranfälliger wird.

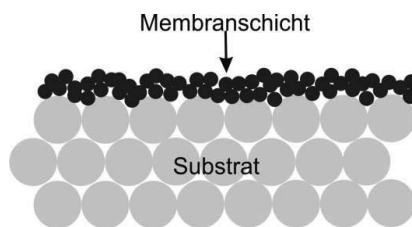


Abbildung 2.17: "Klassisches" Herstellverfahren für asymmetrische Membranen. Die Membranschicht besteht aus feineren Partikeln und wird auf das grobe Substrat aufgebracht.

Bringt man jedoch zuerst die Funktionsschicht auf die Trägerfolie auf, so erhält man eine sehr gute Oberflächenqualität der Schicht. Das anschließende Aufbringen des Substrats hat keinen negativen Einfluss auf die Funktionsschicht.

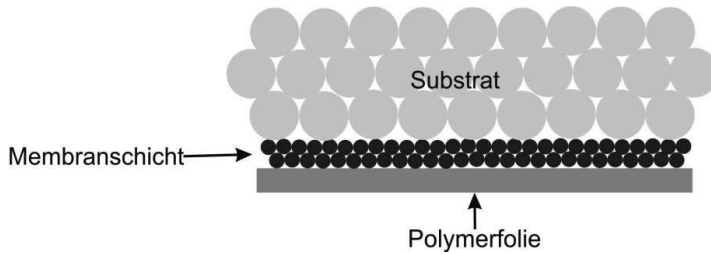


Abbildung 2.18: Sequentielles Foliengießen einer asymmetrischen Membran beginnend mit der Membranschicht.

Die Richtungsbezeichnungen für foliengegossene Schichten sind für die spätere Beschreibung, z.B. bei der Schrumpfung der Proben, notwendig und in Abbildung 2.19 dargestellt. X und y stehen für die Gießebene, während z die Dickenrichtung der Folien repräsentiert.

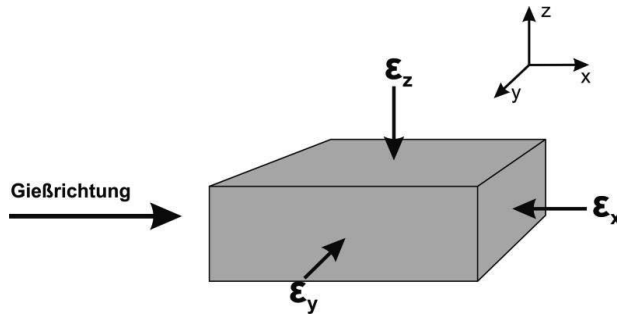


Abbildung 2.19: Nomenklatur für die verwendeten Richtungsangaben in foliengegossenen Schichten.

2.6 Sintern

Das Sintern ist ein entscheidender Prozessschritt bei der Herstellung von keramischen Bauteilen. Im folgenden Abschnitt werden allgemeine Aspekte, sowie das Co-Sintern von Schichtverbunden behandelt.

2.6.1 Allgemein

Als Sintern bezeichnet man die Verdichtung und Verfestigung eines Pulverkörpers während einer Temperaturbehandlung. Bleiben dabei alle Komponenten im festen Zustand, so spricht man von Festphasensintern. Entstehen auch flüssige Komponenten, bezeichnet man dies als Flüssigphasensintern. Die Verringerung der freien Oberfläche stellt die entscheidende Triebkraft für den Verdichtungsprozess dar. Diese ist bei Pulverkörpern besonders hoch.

Zusätzlich können auch chemische Reaktionen, die bei den notwendigen hohen Temperaturen ablaufen, zur Verdichtung beitragen (Reaktionssintern) [25].

Materialtransportmechanismen

Für den Ablauf der Sinterung müssen Materialtransportvorgänge gestartet werden. Die genauen Mechanismen sind temperaturabhängig und in Abbildung 2.20 zusammengefasst [25].

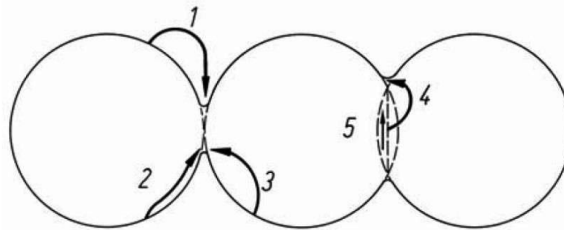


Abbildung 2.20: Materialtransportvorgänge beim Sintern. 1: Verdampfung-Kondensation. 2: Oberflächendiffusion. 3: Volumendiffusion, von der Oberfläche ausgehend. 4: Volumendiffusion, von Korngrenzen ausgehend. 5: Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze [25].

Diese sind zunächst die Verdampfung und Kondensation, die Oberflächendiffusion und von der Oberfläche ausgehende Volumendiffusion. Alle drei haben gemeinsam, dass sie nur zu einer Verfestigung des Pulverkörpers, nicht jedoch zu einer Geometrieänderung führen. Erst das Einsetzen der Volumendiffusion ausgehend von den Korngrenzen und der Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen führt zu einer Annäherung der einzelnen Partikel und somit zu einer deutlichen Schrumpfung des Sinterkörpers [25].

Sinterstadien

Ein Sintervorgang ist durch das Auftreten von drei Sinterstadien gekennzeichnet. In ihnen dominieren unterschiedliche Transportphänomene. Abbildung 2.21 zeigt die Abhängigkeit der relativen Dichte des Grünkörpers von der Temperatur und der Zeit beim Sintern. Zu Beginn bei niedrigen Temperaturen tritt nur eine geringe Verdichtung von etwa 5% auf. Im Schwindungsstadium werden die größten Dimensionsänderungen erreicht. Da die maximale Temperatur z.B. durch die Ofentechnik begrenzt ist, wird normalerweise eine Haltetemperatur gewählt, bei der isotherm weitergesintert wird. Im Endstadium verringert sich die Schwindungsrate wieder, bis das Bauteil vollständig verdichtet ist bzw. alle Triebkräfte aufgebraucht sind [25].

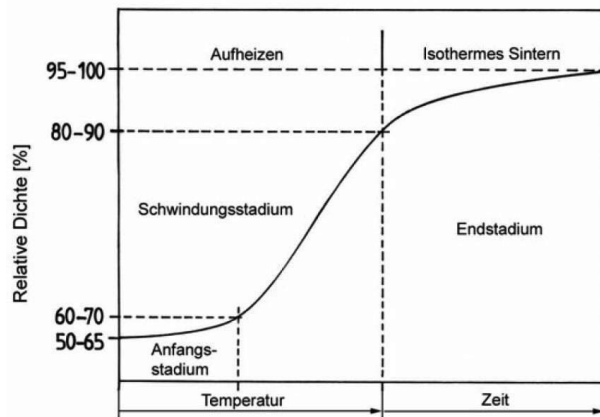


Abbildung 2.21: Relative Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur eines Sinterkörpers [25].

Anfangsstadium

Das Anfangsstadium ist gekennzeichnet durch die Ausbildung von Sinterhalsen zwischen einzelnen Pulverpartikeln. Der dominierende Transportmechanismus ist die Oberflächendiffusion. Diese wird umso stärker, je größer die Leerstellenkonzentration ist. Unter einer konkaven Oberfläche, die an einem Sinterhals entsteht, ist die Leerstellenkonzentration größer, als unter einer ebenen oder konvexen Oberfläche. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgefälle, das zu einer Leerstellendiffusion und einem entgegengesetzt gerichteten Materialtransport führt. Es werden Materialbrücken gebildet, die zu einer ersten mechanischen Verfestigung des Grünkörpers führen. Die äußeren Dimensionen ändern sich dabei aber kaum, da die einzelnen Partikel ihre Positionen nicht verändern. Ein weiterer vorherrschender Materialtransportmechanismus ist die Verdampfung und Kondensation [25].

Schwindungsstadium

Im zweiten Sinterstadium tritt eine deutliche Geometrieänderung des Grünkörpers auf, weil eine Teilchenumorientierung stattfindet. Durch Vergrößerung der Sinterhalse und Annäherung der einzelnen Körner entstehen offene Porenkanäle an den Korngrenzen. Bei Fortschreiten des Sinterns vergrößert sich die Korngröße und die Anzahl der Poren wird geringer. Die Haupttransportmechanismen werden durch Korngrenzen- und Volumendiffusion bestimmt [25].

Endstadium

Bleiben nur noch 5-10% Restporosität, so spricht man vom Endstadium des Sinterns. Es bestehen nur noch geringe Triebkräfte und die Porosität wechselt von einer offenen in eine geschlossene. Es tritt ein vermehrtes Kornwachstum auf. Die letzten Poren können nur so

weit geschlossen werden, wie der Druck des in den Poren eingeschlossenen Gases dies zulässt [25].

2.6.2 Co-sintern von Schichtverbunden

Verformung keramischer Werkstoffe

Keramische Werkstoffe, wie $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ lassen sich bei Raumtemperatur im Wesentlichen nur elastisch verformen. Das Hookesche Gesetz bietet eine einfache Möglichkeit dieses Verhalten zu beschreiben:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (9)$$

Wobei σ die Spannung, E den Elastizitätsmodul und ε die Dehnung des Materials beschreibt. Neben dem Elastizitätsmodul existiert auch die Querkontraktionszahl (Poissonzahl) ν als Materialparameter. Diese beschreibt das Verhalten, dass ein Körper auch seine Form in Querrichtung zur angreifenden Kraft ändern kann:

$$\nu = -\frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (10)$$

(ν : Poissonzahl; d : Probendicke; l : Probenlänge)

Bei erhöhten Temperaturen, die bei der Sinterung von LWO-Membranen auftreten, ist eine plastische Verformung des Materials durch Krafteinwirkung möglich. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Sinterraten der Schichten. Dieses linear viskose Verhalten kann analog zum Hookeschen Gesetz formuliert werden [85] [86]:

$$\dot{\varepsilon}_i = \dot{\varepsilon}_i^{free} + \left(\frac{1}{E^p}\right) [\sigma_i - \nu^p(\sigma_j + \sigma_k)] \quad (11)$$

($\dot{\varepsilon}_i$: Dehnrate; $\dot{\varepsilon}_i^{free}$: Intrinsische freie Dehnung; E^p : Uniaxiale Viskosität; $\sigma_{i,j,k}$: Hauptspannung; ν^p : viskose Poissonzahl)

Die freie Dehnung $\dot{\varepsilon}_i^{free}$ wird durch die Verdichtung des Materials bei der Sinterung beschrieben. Sie kann anhand der Dimensionsänderung bei einer freien Sinterung bestimmt werden. E^p und ν^p sind Materialparameter, die experimentell und rechnerisch erfasst werden können [87] [88].

Modellansatz zur Sinterung von Mehrlagenverbunden

Eine große Herausforderung bei der Herstellung von asymmetrischen LWO-Membranen ist die Vermeidung der Krümmung während der Sinterung. [86], [89] und [90] beschäftigen sich unter anderem mit dem Krümmungsverhalten von mehrschichtigen Verbunden. Die Krümmungsrate eines linear viskosen asymmetrischen Schichtverbundes wird demnach durch den folgenden Zusammenhang beschrieben [86] [89]:

$$\dot{k} = \frac{d([t_1 + t_2]/r)}{dt} = \frac{6(m+1)^2 mn}{m^4 n^2 + 2mn(2m^2 + 3m + 2) + 1} \Delta \dot{\epsilon} \quad (12)$$

(\dot{k} : Krümmungsrate; t : Schichtdicke; r : Krümmungsradius; $\Delta \dot{\epsilon}$: Differenz der Schrumpfraten der beiden einzelnen Schichten; $m = \frac{t_1}{t_2}$; $n = (\frac{E^{p1}}{1-\nu^{p1}}) \cdot (\frac{1-\nu^{p2}}{E^{p2}})$)

Es lassen sich also Aussagen über die Krümmung eines Schichtverbundes machen, wenn die beschriebenen Materialparameter E^p und ν^p bekannt sind. Andersherum ist es auch möglich Aussagen über die Materialparameter zu treffen wenn die Krümmung über den Zeitraum der Sinterung bekannt ist. Diese müsste allerdings frei von anderen Einflüssen, wie Gravitation und Reibung gemessen werden.

2.7 Konzept zur Vorgehensweise

Aus der Wagnergleichung (siehe Gleichung 8) geht hervor, dass sich der Wasserstofffluss durch eine Protonen-Elektronen-Mischleitende Membran durch die Reduktion der Membrandicke erhöhen lässt. Des Weiteren bietet die Substitution von W in der LWO-Struktur eine weitere Möglichkeit der Flussteigerung.

Daher sollen in dieser Arbeit asymmetrische Membran-Substrat-Verbunde mit Hilfe des inversen Foliengießens hergestellt und in einem anschließenden Schritt co-gesintert werden. Die angestrebte Struktur besteht aus zwei Schichten, die unterschiedliche Aufgaben übernehmen. Die dünne und gasdichte Membranschicht übernimmt die Trennaufgabe, während die Träger- oder Substratschicht die mechanische Stabilität des Systems sicherstellt. Das Substrat muss eine ausreichend hohe Porosität besitzen, um den Gastransport zur Membran zu gewährleisten. In der Praxis ergeben sich bei der gleichzeitigen Sinterung von Schichten im Verbund Spannungen. Diese können aufgrund der hohen eingesetzten Temperaturen durch unerwünschte Verformung bzw. Verbiegung abgebaut werden. Zur Reduzierung oder Eliminierung der Verbiegung ist es nötig die Vorgänge beim Sintern zu verstehen, was eine der Hauptaufgaben dieser Arbeit darstellt. Ebenfalls entscheidend sind die Entwicklung der Mikrostruktur während der Sinterung und die Optimierung dieser.

Am Ende der Arbeit sollen Schichtverbunde entstehen, deren Verbiegung minimal und für eine Messung der Wasserstoffpermeation geeignet ist.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Pulversynthese

Festkörperreaktion

Für die Festkörpersynthese von LWO-Pulver werden zunächst La_2O_3 (Sigma Aldrich 99,999%) und WO_3 (Sigma Aldrich 99,995%) in stöchiometrischen Mengen zusammengegeben, sodass ein La/W-Verhältnis von 5,4 erreicht wird (siehe Abbildung 2.7). Da La_2O_3 hygroskopisch ist, wird dieses zunächst erhitzt, um das Wasser zu entfernen und heiß eingewogen. Anschließend wird das Pulvergemisch mit Ethanol und 8YSZ Mahlkugeln für 24 h in einer PE-Flasche auf der Rollenbank homogenisiert. Nachdem das Ethanol mit Hilfe einer Heizplatte verdampft ist, wird die Pulvermischung bei 1500°C für 12 h wärmebehandelt, sodass die Festkörperreaktion ablaufen kann. Als letzter Schritt wird das Pulver in einer Planetenkugelmühle aufgemahlen und mit Hilfe eines $32\text{ }\mu\text{m}$ -Siebes gesiebt.

Nasschemische Synthese, modifiziert nach Pechini

Die Pechini-Synthese ist ein nasschemisches Verfahren, das ursprünglich zur Herstellung von Bleititanaten entwickelt wurde [91]. Zur Herstellung von Lanthanwolframaten wurde dieses modifiziert [43]. Die Herstellung erfolgt wie auch in [46] beschrieben. In dieser Arbeit wurden substituierte LWO-Pulver nach der modifizierten Pechini-Methode hergestellt.

Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In einem Ansatz können 17 g Pulver synthetisiert werden. Die hierfür nötigen Einwaagen der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 3.2 gezeigt.

Tabelle 3.1: Chemikalien für die modifizierte Pechini-Synthese von substituiertem LWO-Pulver.

Chemikalie	Funktion	Summenformel	Hersteller
Ammonium Wolframat	W-Quelle	$\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Lanthannitrat	La-Quelle	$\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Re-Säure	B-Dotierung	HReO_4	Alfa Aesar
Ammonium Molybdat	B-Dotierung	$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$	Sigma-Aldrich
Zitronensäure	Polymerisation	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Merck
Ammoniaklösung	Polymerisation	25 %	Merck
Ethylenglykol	Polymerisation	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Merck

Tabelle 3.2: Chemikalieneinwaagen für die Herstellung von substituiertem LWO-Pulver über die modifizierte Pechini-Synthese.

Subst. Element	Subst. Konz. [mol.%]	La/W- Verhältnis	La- Nitrat [g]	Dot. Verbindung [g]	Amm.- Wolframat [g]	Zitronen- säure [g]	Eth.- Glykol [g]
Re	20	5,25	35,7315	1,0342	3,2259	131,4	42,4
Mo	20	5,7	36,8058	0,5138	3,0528	132,28	42,73

Die Konzentration des Substitutionselements beschreibt dabei die Menge an W, die im LWO-Gitter ersetzt wird.

Die Pulverherstellung erfolgt nach dem folgenden Ablaufplan:

- Lösen von Ammonium Wolframat bei 80°C in Wasser (evtl. mit Chemikalie zur B-Dotierung).
- Hinzugeben von Lanthannitrat und ebenfalls lösen.
- Hinzufügen von Zitronensäure. Erhöhung der Temperatur auf 120 °C und rühren für 1 h.
- Hinzugeben von 25%-iger Ammoniaklösung, bis das Gemisch klar ist.
- Hinzufügen von Ethylenglykol und Erhöhung der Temperatur auf 180 °C, um die Gelbildung zu starten.
- Die Polymerisation erfolgt über Nacht bei 180°C.

Die nun schwarze Masse wird in einem Ofen mit Rauchabzug einer ersten Wärmebehandlung unterzogen. Dabei verbrennt bei 600°C in 2 h der größte Teil der Organik. Die letzten Organikreste werden in einem zweiten Wärmebehandlungsschritt bei 900 °C entfernt.

Als Produkt entsteht ein sehr feines, homogenes Pulver. Dieses ist in seinem Ausgangszustand allerdings nicht zum Foliengießen geeignet, da es eine sehr große spezifische Oberfläche besitzt.

Sprühpyrolyse

Zur Substratherstellung werden größere Mengen LWO Pulver im kg-Maßstab benötigt. Hierfür bietet es sich an, ein kommerzielles Pulver zu verwenden. Der Hersteller ist die Firma „CerPoTech“ aus Trondheim, Norwegen. Für die Synthese wird eine wässrige Lösung mit einem La-EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure) Komplex und einem W-Citrat Komplex hergestellt und in einem Drehofen bei 850°C versprüht. Anschließend wird das Pulver vom Hersteller bei 900°C kalziniert, nass aufgemahlen und getrocknet. Eine detaillierte Herstellungsbeschreibung ist in [92] zu finden.

Schlickerherstellung

Die Schlickerherstellung erfolgte nach dem in Abbildung 3.1 gezeigten Schema. Zunächst wurde das Pulver zusammen mit dem Lösemittel, Dispergiermittel und Mahlkugeln in eine PE-Flasche gegeben. Anschließend folgte ein Mischschritt im „Thinky Mixer“ bei 1000 rpm für 3 min. Für die Herstellung von Substratschlickern wurde danach der Porenbildner hinzugegeben und die Suspension wieder für 3 min bei 1000 rpm gemischt. Bei der Herstellung von Membranschlickern fiel dieser Schritt weg. Danach wurden Binder und Plastifizierer zugegeben und wiederum für 3 min bei 1500 rpm gemischt. Der erhaltene Schlicker musste für zwei Tage ruhen und wurde schließlich auf der Mikrofoliengießanlage vergossen. Nach dem Trocknen konnten die entstandenen Grünfolien aus der Anlage entfernt und weiterverarbeitet werden.

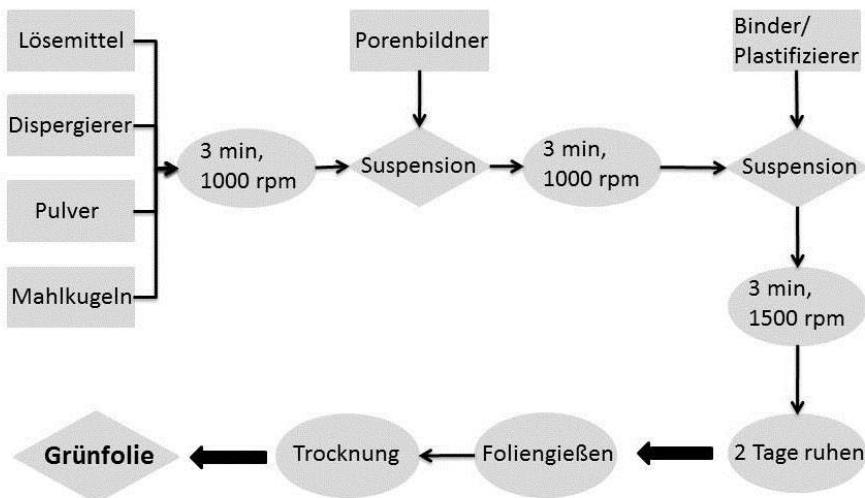


Abbildung 3.1: Schematischer Ablauf der Schlickerherstellung.

3.1.2 Lamination

Die Substratschichtdicke beim sequentiellen Foliengießen auf der Mikrofoliengießanlage ist durch mehrere Faktoren begrenzt. Der maximal einstellbare Rakelspalt beträgt ca. 1,6 mm. Bei der Trocknung von zu dicken Folien treten jedoch vermehrt Risse auf. Außerdem besitzt die verwendete Anlage eine konstruktive Besonderheit, die sich in einer Neigung des ersten Teiles der Trocknungsstrecke äußert. Dadurch kommt es zu einem leichten Rückfluss des Schlickers, was zu großen Unterschieden in den Schichtdicken zwischen dem Anfangs- und dem Endteil der Folie führen kann.

Ein Verfahren zur Erhöhung der Substratschichtdicke ist die Lamination weiterer Substratfolien auf einen asymmetrischen Membran-Substrat-Verbund. Die Lamination von

keramischen Grünfolien ist ein weit verbreitetes Verfahren, das z.B. für die Integration von Schichten mit speziellen elektrischen Eigenschaften [93] oder für die Kombination verschiedener Materialien zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eingesetzt wird [94]. Das Grundprinzip besteht darin, die foliengegossenen Schichten unter Druck- und Temperatureinwirkung miteinander zu verbinden.

Hierzu wird die Warmpresse von „P/O/Weber“ in Zusammenarbeit mit Patrick Niehoff verwendet. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Versuchsaufbau. Um den direkten Kontakt zwischen dem Presswerkzeug und den zu laminierenden Folien zu verhindern, wird eine Polymerfolie als Schutz zwischengelegt. Da die Presse kraftgesteuert ist, müssen Kaliber eingelegt werden, die den Pressweg begrenzen. Die Kaliberdicke ist dabei etwas geringer als die Gesamtdicke der zu verbindenden Folien, sodass Druck auf sie ausgeübt werden kann.

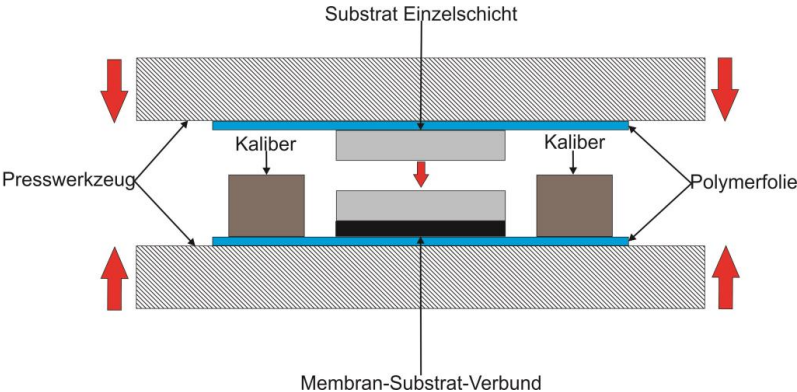


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus beim Laminieren von foliengegossenen Schichten.

Die Pressparameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Pressparameter für die Lamination.

Temperatur [°C]	Presszeit [min]	Presskraft [kN]	Druck [MPa]
80	30	50	20

Nach der Lamination sind die Schichten fest miteinander verbunden und können gemeinsam in einem Schritt gesintert werden.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Pulvercharakterisierung

Partikelgrößenbestimmung

Ein Pulver besitzt herstellungsbedingt keine einheitliche Korngröße, sondern eine Korngrößenverteilung. Die Korndurchmesser variieren dabei in einem gewissen Bereich. Zur Messung der Partikelgrößenverteilung eignet sich besonders die Laserbeugung. Dazu steht im IEK-1 das Messgerät „Horiba LA-950 V2“ der Firma „Retsch Technology“ zur Verfügung. Eine Suspension des Pulvers wird dabei mit einem Laser bestrahlt. Das gebeugte Licht wird detektiert und mittels einer Software ausgewertet. Man erhält so die Partikelgrößenverteilung. Zur Zerstörung von Pulveragglomeraten besitzt das Gerät eine Ultraschalleinheit.

Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Pulver wird mit Hilfe der Methode von Brunauer, Emmett und Teller bestimmt [95], bei der Stickstoff als Messgas dient. Das an der Pulveroberfläche adsorbierte Gasvolumen wird dabei bei definierter Temperatur und Druck bestimmt und kann in eine spezifische Oberfläche mit der Dimension m^2/g umgerechnet werden.

3.2.2 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Kristallstruktur

ICP-OES

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ist eine quantitative und qualitative Analysemethode zur Bestimmung der Zusammensetzung einer Probe. Dabei wird das Probenmaterial gelöst, in einen Plasmastrom geleitet und somit angeregt. Die Probenatome gehen anschließend selbst in einen ionisierten Zustand über und senden eine charakteristische elektromagnetische Strahlung aus, die detektiert wird und Rückschlüsse auf enthaltene Elemente und deren Mengen gibt.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der Kristallstruktur einer polykristallinen oder einer pulverförmigen Probe. Über den Vergleich mit einer Datenbank kann auch eine Bestimmung der Zusammensetzung erfolgen.

Wird ein kristalliner Körper (oder kristallines Pulver) mit Röntgenstrahlung bestrahlt, so treten die Probenatome in Wechselwirkung mit dem eingehenden Strahl. An den einzelnen kristallographischen Ebenen treten Beugungseffekte auf, sobald die Braggsche Gleichung erfüllt wird:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (13)$$

(n : Beugungsordnung, λ : Wellenlänge, d_{hkl} : Gitterabstand, θ : Beugungswinkel)

Bei der Röntgendiffraktometrie wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt und dabei kontinuierlich gedreht. Ein Detektor, der sich auf einer Kreisbahn um die Probe bewegt, erfasst die gebeugten Anteile. Wird die gemessene Strahlintensität über dem Beugungswinkel in einem Diagramm aufgetragen, erhält man ein Diffraktogramm mit einzelnen Reflexen. Die Winkelpositionen der Reflexe geben Auskunft über die Kristallstruktur der untersuchten Probe. Über einen Datenbankvergleich können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung gezogen werden. Die Messungen am IEK-1 werden am Gerät „Bruker D4 Endeavor“ durchgeführt. Die verwendete Kathode besteht aus Kupfer und liefert somit eine Wellenlänge von $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$.

3.2.3 Mikrostrukturanalyse

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Abbildungsprinzip der Rasterelektronenmikroskopie beruht auf der Wechselwirkung von Elektronen, die auf eine Probe fokussiert werden, mit den Probenatomen.

Die Elektronen werden mit einer Spannung von einigen kV im Vakuum beschleunigt und durch ein Linsensystem und Ablenkspulen auf die Probe fokussiert. Mit Hilfe der Ablenkspulen lässt sich die x-y-Position des Strahls verändern und somit die Oberfläche der Probe rastern.

Beim Eintritt der Strahlelektronen in die Probe kommt es zur Wechselwirkung mit den Probenatomen. Hierdurch entstehen unterschiedliche detektierbare Signale.

Sekundärelektronen stammen aus einem kleinen Bereich in Oberflächennähe. Sie werden durch den einfallenden Strahl aus dem Probenmaterial herausgeschlagen. Sie eignen sich besonders zur Analyse der Topographie.

Rückstreuetelektronen sind Strahlelektronen, die an den Probenatomkernen gestreut werden, ihre Bewegungsrichtung dadurch verändern und die Probe wieder verlassen. Ihre Intensität ist stark abhängig von der Ordnungszahl des Probenmaterials (Materialkontrast).

Röntgenstrahlung entsteht auch in tieferen Probenschichten. Bei der entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung handelt es sich um definierte Wellenlängen, die durch die Anregung der Probenelektronen emittiert werden. Die Wellenlänge und damit die Energie der Strahlen sind materialspezifisch und kann mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgendetektors registriert werden. Hierdurch ist es möglich die Probenzusammensetzung zu bestimmen. Das Verfahren wird „Energiedispersive Röntgenspektroskopie“ (EDX) genannt.

Für diese Arbeit standen zwei unterschiedliche Rasterelektronenmikroskope zur Verfügung. Das „Phenom“ der Firma „FEI“ arbeitet mit einer festen Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem Rückstreuetelektronendetektor. Das „Ultra 55“ von „Zeiss“ arbeitet mit einer variablen Beschleunigungsspannung und unterschiedlichen Detektoren (Rückstreu- und Sekundärelektronen). Die Aufnahme von EDX-Spektren ist möglich.

Bildauswertung

Die Auswertung der REM-Bilder erfolgt mittels der Software „Analysis Pro“ von „Olympus Soft Imaging Solutions“. Es werden verschiedene Untersuchungen, wie die Bestimmung der Porosität, Schichtdickenmessungen und Analysen der Porengröße und Porenorientierung durchgeführt.

3.2.4 Thermische Analyse

Optische Dilatometrie

Zur Messung von Dimensionsänderungen während einer Wärmebehandlung steht am IEK-1 das thermooptische Messgerät „TOMMI plus“ vom Fraunhofer ISC aus Würzburg zur Verfügung. Es besteht aus einem Kammerofen, in den die Probe eingelegt wird, einer Lichtquelle und einer CCD-Kamera, die Schattenbilder der Probe aufnimmt. In Abbildung 3.3 ist der Aufbau schematisch gezeigt.

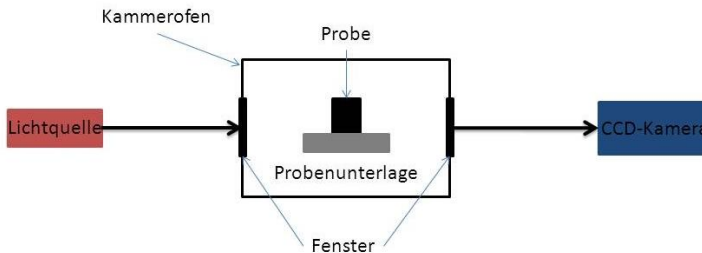


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des thermooptischen Messgerätes „TOMMI plus“.

Während der Wärmebehandlung werden kontinuierlich Bilder der Probensilhouette aufgezeichnet, sodass Dimensions- und Formänderungen nachvollzogen werden können. Zur Auswertung werden die einzelnen Bilder von einer Software analysiert, indem über den Bildkontrast eine Konturlinie der Probe bestimmt wird. Die Änderung der Konturlinie kann in verschiedenen Varianten über die Zeit aufgezeichnet werden. So ist es möglich Höhen- oder Breitenänderungen und bei rotationssymmetrischen Proben auch Volumenänderungen darzustellen. Dabei werden relative Werte bezogen auf den Ausgangszustand ausgegeben.

Thermogravimetrie (TG)

Die Thermogravimetrie ist eine thermische Analysemethode, bei der die Masseänderung einer Probe während einer Wärmebehandlung aufgezeichnet wird. Die Probensubstanz wird dabei in einem Ofen einem Temperaturprogramm unterzogen. Gleichzeitig erfolgt die Aufzeichnung der Masse über eine Waage. Die daraus entstehende Masse-Temperatur-Kurve liefert z.B. Informationen über das Ausbrennverhalten von organischen Zusatzstoffen. Die Messungen werden am IEK-1 an der Thermowaage „NETZSCH STA 409C“ durchgeführt.

3.2.5 Bestimmung der He-Leckrate

Zur Bestimmung der Gasdichtigkeit von keramischen Schichten wird ein He-Lecktest von „Pfeiffer Vakuum“ eingesetzt. Dabei wird das He-Volumen gemessen, das pro Zeiteinheit durch die Schicht permeiert. In Abbildung 3.4 ist schematisch der Messaufbau gezeigt.

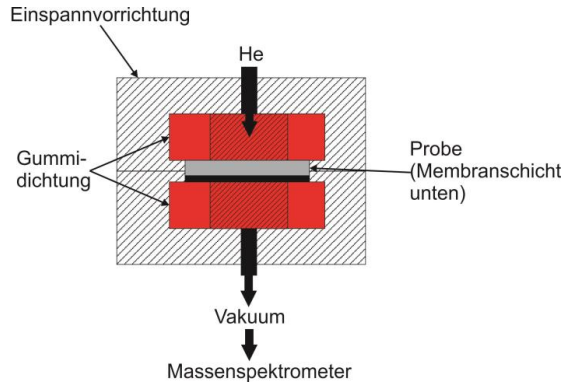


Abbildung 3.4: Messaufbau zur Bestimmung der He-Leckrate an scheibenförmigen asymmetrischen Schichtverbunden.

Die Probe wird in die Haltevorrichtung eingelegt und durch Dichtungsringe nach außen abgedichtet. Danach wird ein Vakuum von ca. 1 bar angelegt und die Probe mit Helium überströmt. Das Gas, das durch die Probe hindurch gelangt, wird in ein Massenspektrometer geleitet und detektiert. Da der Gasdurchfluss von der Druckdifferenz und der Probenfläche abhängig ist, besitzt der Messwert die Dimension $\text{mbar l cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

3.2.6 Weißlichttopographie

Die Form und Topographie von Probenkörpern kann mit Hilfe eines Weißlichttopographen „Cyberscan CT350 T“ der Firma „Cyber Technologies“ berührungsfrei ermittelt werden. Das Gerät besitzt eine sehr präzise Verfährmechanik, mit der Proben von maximal 200 mm x 200 mm vermessen werden können. Dazu wird die Oberfläche mit einem fokussierten weißen Lichtstrahl abgetastet und der reflektierte Anteil mit einem Detektor erfasst. Für Abbildungen der Probenform wird der Detektor „CHR-3000“ mit einer z-Auflösung von 0,1 μm verwendet. Die minimale Schrittweite des Verfährteschrittes beträgt 1 μm .

3.2.7 Stabilitätsuntersuchungen

Zur Untersuchung der Stabilität von MgO in anwendungsnahen Bedingungen werden Auslagerungsversuche am IEK-2 in zwei unterschiedlichen Atmosphären durchgeführt. Diese entsprechen in ihren Zusammensetzungen denen am Ein- bzw. Ausgang eines Shift-Membranreaktors. Ein solcher Reaktor zur Gewinnung von H_2 kann z.B. in einem Pre-Combustion Kraftwerk eingesetzt werden. In [57] wurden bereits Untersuchungen zu

möglichen Membran- und Katalysatormaterialien unter denselben Bedingungen durchgeführt. Die Gaszusammensetzungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Als Proben werden im Lieferzustand gepresste und anschließend bei 1500 °C gesinterte MgO-Tabletten verwendet.

Tabelle 3.4: Gaszusammensetzungen für die Stabilitätsuntersuchung von MgO unter anwendungsnahen Bedingungen.

Komponente	Reaktoreingang, Synthesegas [Vol.%]	Reaktorausgang, Retentat [Vol.%]
H ₂	15	0,1
CO ₂	-	90
CO	34	-
H ₂ O	51	9,9

Die Auslagerung der MgO-Proben erfolgt bei Temperaturen von 600, 700, 800 und 900 °C für jeweils 72 h. Für jede Temperatur wurde ein Röntgendiffraktogramm der Proben aufgenommen, um mögliche Veränderungen durch Reaktionen mit der Atmosphäre zeigen zu können.

3.2.8 Wasserstofffluss

Die Messung des Wasserstoffflusses an asymmetrischen Membranen aus LWO wird am Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) in Valencia, Spanien durchgeführt.

Der Messaufbau (siehe Abbildung 3.5) besteht aus einem Rezipienten aus Quarzglas. Die Membran trennt innerhalb des Rezipienten die zwei Gasräume voneinander, das H₂-haltige Gasgemisch (Feed mit 50 Vol% H₂) und das abgetrennte Gas mit einem Trägergas (Sweep). Die Flussraten betragen 100 ml/min auf der Feedseite und 150 ml/min auf der Sweepseite. Zur Abdichtung der Membran wird ein Goldring bzw. Glaslot verwendet. Mit Glaslot ist bei der Abdichtung weniger Druck notwendig, was einen Vorteil bei der Dichtung von dünnen Proben bietet.

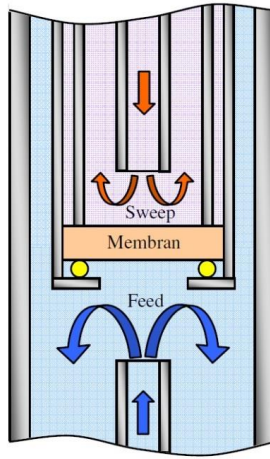


Abbildung 3.5: Schema des Messaufbaus für die Wasserstoffflussmessung an LWO-Membranen aus [26].

Die Messungen erfolgen bei den in Tabelle 3.5 zusammengefassten Bedingungen. Insgesamt werden vier Messkonfigurationen unterschieden. Bei feuchten Atmosphären werden dem Gasstrom 2,5 Vol.% Wasser hinzugefügt.

Tabelle 3.5: Unterschiedliche Messkonfigurationen, die bei der Messung des Wasserstoffflusses verwendet wurden.

Konfiguration Nr.	1	2	3	4
Bezeichnung	dry-dry	wet-dry	wet-wet	dry-wet
Zusammensetzung Feed	He+H ₂	He+H ₂ +H ₂ O	He+H ₂ +H ₂ O	He+H ₂
Zusammensetzung Sweep	Ar	Ar	Ar+H ₂ O	Ar+H ₂ O

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Pulvercharakterisierung und Vorbehandlung

4.1.1 Pulver aus Festkörperreaktion (SSR)

Das LWO-Pulver aus Festkörperreaktion (SSR) wurde, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, hergestellt. Für 100 g mit einem La/W-Verhältnis von 5,4 wurden 79,141 g La_2O_3 (heiß eingewogen) und 20,859 g WO_3 vermischt, bei 1500 °C für 12 h thermisch behandelt und anschließend, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, gemahlen. In Abbildung 4.1 ist eine REM-Aufnahme des Pulvers zu sehen.

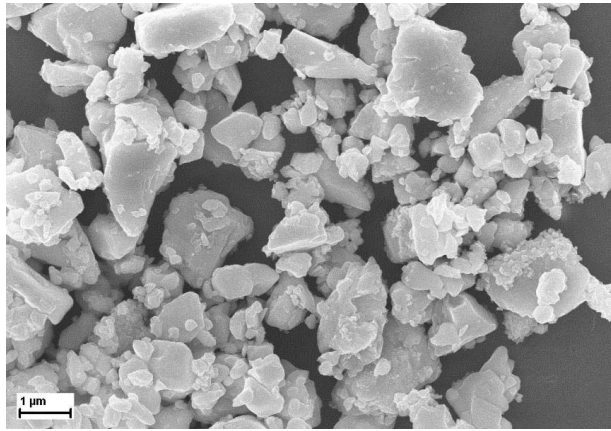


Abbildung 4.1: REM-Aufnahme des LWO-Pulvers aus Festkörperreaktion.

Die Pulverpartikel besaßen eine überwiegend glatte Oberfläche. Ihre Morphologie zeigte viele abgerundete Kanten, die vom Mahlvorgang stammten. Die Partikelgröße und die spezifische Oberfläche des Pulvers sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Zusätzlich sind in der Tabelle die Eigenschaften der kommerziellen Ausgangspulver La_2O_3 und WO_3 eingetragen.

Tabelle 4.1: Partikelgröße und spezifische Oberfläche des LWO-Pulvers aus Festkörperreaktion. Zusätzlich sind die Eigenschaften der Ausgangsmaterialien beschrieben.

Material	D_{50} [μm]	D_{10} [μm]	D_{90} [μm]	A_{spez} [m^2/g]
LWO (SSR)	0,6	0,4	0,9	1,9
La_2O_3	13,4	6,3	44,4	3,3
WO_3	59,3	21,3	113,5	1,6

Zur Bestimmung der Phasenreinheit wurde eine XRD-Untersuchung am SSR-Pulver durchgeführt. Das Röntgendiffraktogramm ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

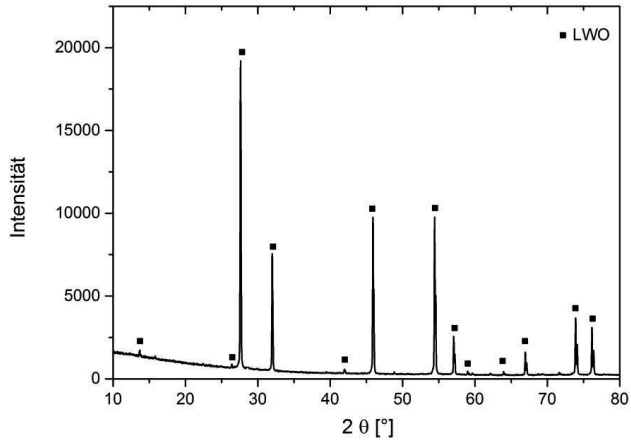


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramm des LWO-Festkörperreaktionspulvers nach einer thermischen Behandlung bei 1500 °C für 12 h.

Es waren ausschließlich LWO-Reflexe zu erkennen, sodass der Einphasigkeitsbereich des LWO (siehe Abschnitt 2.3.1) erfolgreich erreicht wurde. Das Pulver wurde für die Herstellung von Membranfolien über das Foliengießen weiterverwendet.

4.1.2 Pulver aus Sprühpyrolyse (SP)

Das über Sprühpyrolyse hergestellte Pulver wurde vom Hersteller bereits bei 900 °C für 6 h kalziniert. In Abbildung 4.3 ist eine REM-Aufnahme des Pulvers im Lieferzustand zu sehen. Die Oberfläche der Pulverpartikel war sehr rau und unregelmäßig. Es waren viele Kanten und poröse Bereiche vorhanden. Dies deutete auf eine hohe spezifische Oberfläche des Pulvers hin.

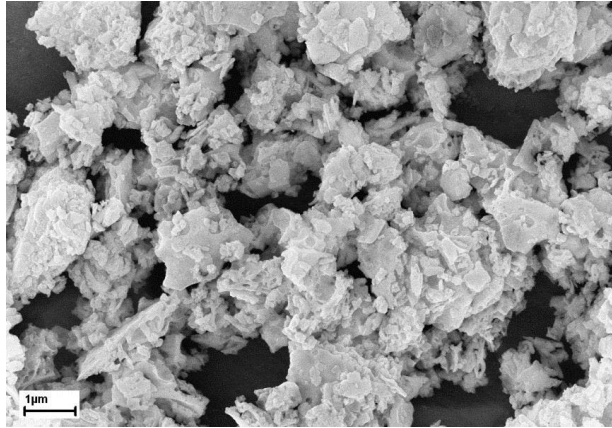


Abbildung 4.3: REM-Aufnahme des LWO-Pulvers hergestellt über Sprühpyrolyse im Anlieferungszustand.

Zur Überprüfung der Phasenreinheit wurden auch am SP-Pulver XRD-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.4 zeigt das Röntgendiffraktogramm im Ausgangszustand.

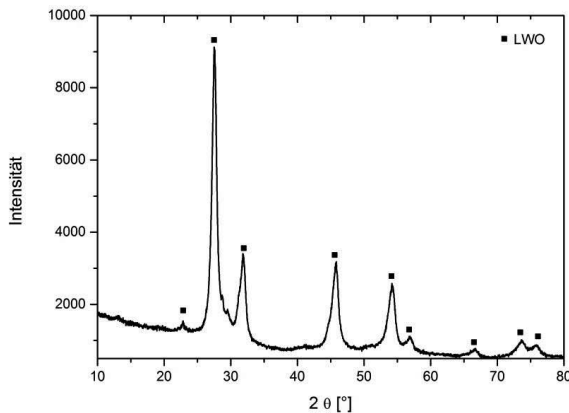


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramm des LWO-Sprühpyrolysepulvers im Lieferzustand.

Die erkennbaren Reflexe gehörten alle zur gewünschten LWO-Phase. Sie waren allerdings sehr breit, was auf eine nicht vollständige Phasenbildung bzw. sehr feine Kristalle hindeutet, was bereits in der REM-Aufnahme (Abbildung 4.3) zu erkennen war. Eine unvollständige Phasenausbildung war jedoch zu erwarten, da der Einphasigkeitsbereich in Abbildung 2.7 nicht nur eine Abhängigkeit vom La/W-Verhältnis, sondern auch von der Temperatur zeigt. Die Kalzinierung bei 900 °C, die vom Hersteller durchgeführt wurde, reichte für eine vollständige Ausbildung der LWO-Kristallstruktur nicht aus.

Nach einer Temperaturbehandlung bei 1500 °C zeigte das SP-Pulver das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 4.5. Hier war die Phasenreaktion abgeschlossen und es fand ein Kornwachstum statt. Dadurch waren die Reflexe schärfer. Es waren keine Anzeichen einer unerwünschten Fremdphase zu erkennen.

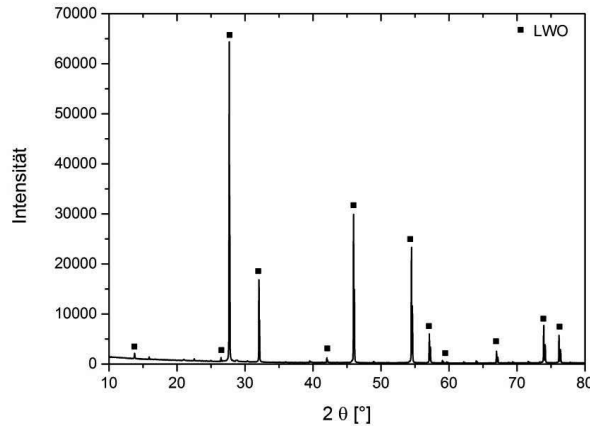


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramm des LWO-Sprühpyrolysepulvers nach der Sinterung bei 1500 °C.

Die Reinheit des gelieferten Pulvers wurde zusätzlich mit Hilfe von ICP-OES beim ZEA-3 untersucht. Der Gehalt der unterschiedlichen gefundenen Elemente ist in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Ergebnis der ICP-OES Analyse des kommerziellen SP-Pulvers von CerPoTech im Lieferzustand.

Element	La	W	O	Al	Na
Gehalt in Gew. %	63,7	15,6	17,25	0,028	0,14

Aus den La- und W-Mengen ergab sich das gewünschte La/W-Verhältnis von 5,4. Es wurden außerdem kleine Verunreinigungen von Al und Na festgestellt. Die Partikelgröße und spezifische Oberfläche des Pulvers im Lieferzustand ist in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Partikelgröße und spezifische Oberfläche des LWO SP-Pulvers im Lieferzustand.

Material	D ₅₀ [μm]	D ₁₀ [μm]	D ₉₀ [μm]	A _{spez} [m ² /g]
LWO (SP) Lieferzustand	0,8	0,5	1,4	7,1

Es stellte sich jedoch nach ersten Gießversuchen heraus, dass das SP-Pulver im Lieferzustand nicht ohne Vorbehandlung für die Schichtherstellung über das Foliengießen geeignet war. Dieser Umstand wird in Abschnitt 4.2.1 näher beschrieben.

4.1.3 Pulver aus modifizierter Pechini-Synthese

Das Pulver wurde, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, nach der modifizierten Pechini-Methode synthetisiert. Als Substitutionselemente kamen Mo und Re zum Einsatz. Das Pulver wird zu Abkürzungszwecken nun als LWO-Mo bzw. LWO-Re bezeichnet. Der Einphasigkeitsbereich (Abbildung 2.7) des LWO wurde durch die Zugabe eines Substitutionselements im Gegensatz zum reinen LWO verschoben. Deshalb mussten die La/W-Verhältnisse bei der Herstellung von LWO-Mo und LWO-Re angepasst werden, wie bereits in [26] beschrieben. LWO-Mo besaß ein La/W-Verhältnis von 5,7 und LWO-Re wurde mit einem Verhältnis von 5,25 hergestellt.

Bei Vorversuchen zum Foliengießen wurde schnell klar, dass das substituierte LWO-Pulver im Ausgangszustand nicht für die Herstellung eines Foliengießschlickers geeignet war. Die spezifische Oberfläche des Pulvers war sehr hoch, sodass die Lösemittelmenge stark angehoben werden musste, um das Pulver zu benetzen. Der Feststoffgehalt der Suspension betrug danach nur noch 10 Vol.%. Deshalb wurde das Pulver weiteren Kalzinierungs- und Mahlschritten unterzogen, um die spezifische Oberfläche zu senken und die Korngröße zu erhöhen. In Tabelle 4.4 sind die Parameter der Vorbehandlung und die resultierenden Pulvereigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Parameter zu Vorbehandlung von substituiertem LWO-Pulver hergestellt nach der modifizierten Pechini-Methode und die resultierenden Pulvereigenschaften.

T _{kalz} [°C]	Haltezeit [h]	gemahlen	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]	A _{spez} [m ² /g]	Bemerkung
900	3	nein	13,6	42,1	9,76	bimodal
1150	3	nein	1,7	3,8	2,72	bimodal
1150	3	ja	0,8	1,2	2,69	monomodal
1200	3	nein	16,2	58,3	1,44	bimodal
1200	3	ja	1	1,7	1,77	monomodal

Aus den kalzinierten und gemahlenen Pulvern konnte Schlicker mit einer Feststoffbeladung von 30 Vol.% hergestellt werden (mehr dazu in Abschnitt 4.5.1). Nach der Kalzinierung bei 1200 °C wurden zunächst XRD-Untersuchungen am Pulver durchgeführt, um die Phasenzusammensetzung zu analysieren. Abbildung 4.6 zeigt zwei Ausschnitte aus dem Röntgendiffraktogramm für LWO-Mo von 25° bis 35° und von 40° bis 50°. Die nominelle Zusammensetzung des Pulvers lautete $\text{La}_{5.7}\text{W}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{12.8}$.

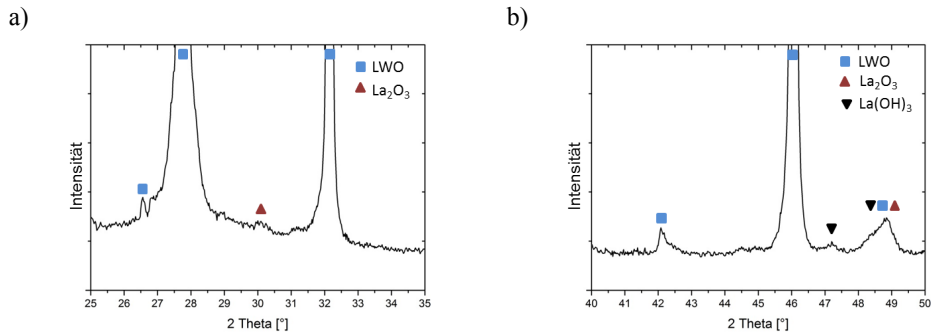


Abbildung 4.6: Ausschnitte aus dem Röntgendiffraktogramm von Mo-substituiertem LWO-Pulver hergestellt über die modifizierte Pechini-Synthese. a) Winkelbereich 25°-35°, b) Winkelbereich 40°-50°.

Auf dem Diffraktogramm waren neben LWO, mit La_2O_3 und $\text{La}(\text{OH})_3$, auch zwei Nebenphasen zu erkennen. Der Grund hierfür war, dass die Kalzinierungstemperatur noch nicht ausreichte, um die LWO-Phasenbildung abzuschließen. Diese wurde erst bei der späteren Sinterung erreicht.

Bei der XRD-Untersuchung des LWO-Re Pulvers, das bei 1200 °C kalziniert wurde, wurden ebenfalls Nebenphasen gefunden. In Abbildung 4.7 sind die Ausschnitte aus dem Diffraktogramm dargestellt.

Neben La_2O_3 wurde auch $\text{La}_2(\text{WO})_4$ identifiziert. Der Grund hierfür ist derselbe, wie auch beim LWO-Mo. Die Kalzinierungstemperatur war für die vollständige Ausbildung der LWO-Re Phase zu niedrig. Die nominelle Zusammensetzung des LWO-Re lautete $\text{La}_{5.25}\text{W}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{12.8}$.

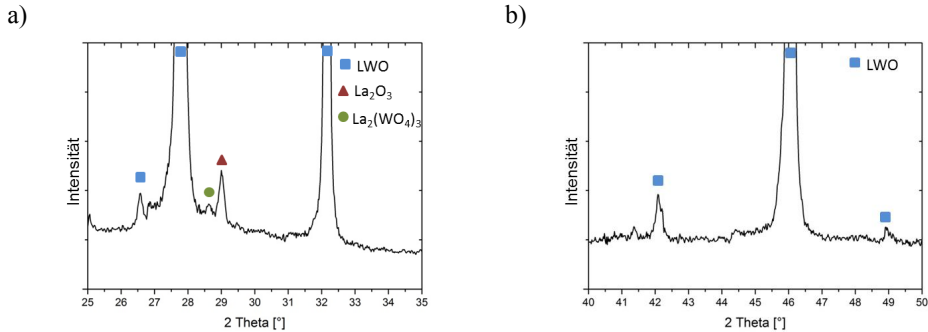


Abbildung 4.7: Ausschnitte aus dem Röntgendiffraktogramm von Re-substituiertem LWO-Pulver hergestellt über die modifizierte Pechini-Synthese. a) Winkelbereich 25°-35°, b) Winkelbereich 40°-50°.

4.1.4 Fazit

LWO Pulver aus Festkörperreaktion konnte erfolgreich phasenrein hergestellt und charakterisiert werden. Kommerzielles LWO Pulver aus Sprühyrolyse war ebenfalls phasenrein, die Phasenbildung war im Lieferzustand aufgrund der niedrigen Kalzinierungstemperatur noch nicht vollständig abgeschlossen. Es konnten geringe Mengen an Al und Na als Verunreinigungen gefunden werden. Mit Re und Mo substituiertes LWO-Pulver wurde über die modifizierte nasschemische Methode nach Pechini synthetisiert. Durch die Zugabe von Substitutionselementen verschob sich der Einphasigkeitsbereich des LWO. Die Pulver zeigten geringe Mengen von Nebenphasen. Die Phasenbildung war hier jedoch ebenfalls nach der Herstellung noch nicht abgeschlossen.

4.2 Einzelstehende Folien aus LWO

Die ersten Gieß- und Sinterversuche wurden an einzelstehenden Folien aus LWO durchgeführt. Hierfür mussten zunächst Schlicker für Substrat- und Membranfolien entwickelt und angepasst werden. Anschließend wurde ein geeignetes Temperaturprogramm zur Durchführung von Sinterversuchen erstellt und die Mikrostruktur analysiert.

4.2.1 Substrat

Als Ausgangspunkt für die Schlickerentwicklung der Substratschicht wurde eine Rezeptur von J. Seeger aus [26] verwendet, die ursprünglich für SSR-Pulver eingesetzt wurde. Es stellte sich heraus, dass die Feststoffbeladung bei unbehandeltem SP-Pulver von CerPoTech stark reduziert werden musste (auf 15 Vol.%), um eine Suspension herstellen zu können. Daher war ein erstes Anzeichen gegeben, dass das SP-Pulver im Lieferzustand für das Foliengießen nicht geeignet sein könnte. Dieser Umstand wird am Ende des Abschnitts detaillierter behandelt.

Als Porenbildner standen verschiedene Stärkesorten zur Auswahl. In [78] wurden bereits Reis-, Mais- und Kartoffelstärke zur Herstellung von Substraten für Sauerstofftrennmembranen untersucht. Kartoffelstärke erwies sich aufgrund der Morphologie der entstandenen Poren als ungeeignet. Die Poren waren sehr groß und größtenteils geschlossen, was sich negativ auf die Gasdurchströmbarkeit auswirkte [78]. Bei der Verwendung von Maisstärke kam es zu einem unerwünschten Verhalten der Substratfolie beim Sintern. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8 gezeigt.

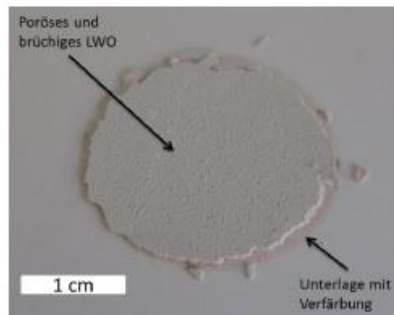


Abbildung 4.8: LWO-Substratfolie mit Maisstärke als Porenbildner nach der Sinterung auf einer MgO-Unterlage.

Die Folie war sehr porös und brüchig. Es fand nahezu keine Schrumpfung statt. Außerdem bildete sich ein bräunlicher Belag auf der Sinterunterlage aus MgO. Der Grund für das gezeigte Verhalten in Kombination mit Maisstärke lag wahrscheinlich in der Größe der Stärkepartikel. Diese waren im Fall der Maisstärke deutlich größer als die keramischen LWO-Partikel. Die Primärpartikelgröße der Maisstärke betrug nach [78] 2-50 μm . Dies bedeutet, dass die Maisstärke nach dem Ausbrennen viele große Poren mit einer großen Anzahl an angrenzenden Pulverpartikeln (große Koordinationszahl) hinterlassen hat. In [96] wird beschrieben, dass eine Pore schrumpfen kann, sobald die Koordinationszahl kleiner ist als eine kritische Koordinationszahl $n_s < n_s^c$ (n_s^c ist dabei vom Dihedralwinkel abhängig). Im Fall der Maisstärke war die Koordinationszahl der Poren wahrscheinlich größer als die kritische Koordinationszahl, was dazu führte, dass die Poren nicht schrumpften und damit die Verdichtung der Substratfolie behindert wurde.

Der Einsatz von Reisstärke, deren Primärpartikelgröße mit 2-8 μm [78] deutlich kleiner war als die Maisstärke, erwies sich als praktikabel, weshalb sie als einziger Porenbildner weiterverwendet wurde. Der Anteil im Schlicker betrug dabei 25 Gew.% (bezogen auf die Pulvereinwaage). Die restlichen, in Abschnitt 2.5.1 beschriebenen Chemikalien konnten ohne weiteres verwendet werden. Eine optimierte Schlicker Rezeptur, die im Folgenden als „Standard“ für Substratfolien aus LWO bezeichnet wird, ist in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Rezeptur zur Herstellung des "Standard"-Schlickers für LWO-Substratfolien.

Chemikalie	Einwaage [g]
LWO-Pulver (SP)	15
Reisstärke	3,75
MEK/Ethanol	6,5
Nuosperse FX9086	0,23
PVB-98	1,65
Solusolv S-2075	1,35
PEG 400	0,9

Die variablen Gießparameter an der verwendeten Mikrofoliengießanlage sind die Gießgeschwindigkeit (bzw. Folienvorschubgeschwindigkeit), der Rakelspalt und der Luftstrom im Trockenbereich. Die Heizung im Trockenraum wurde nicht genutzt. Alle Gießversuche fanden bei Raumtemperatur statt. Um eine möglichst langsame Trocknung zu gewährleisten, wurde der Luftstrom im Trockenbereich auf die minimale Einstellung reduziert. Als Gießgeschwindigkeit hat sich für Substratschichten $v = 2,5$ mm/s bewährt. Die Wahl der Rakelspalteneinstellung hing von unterschiedlichen Faktoren ab. Zum einen sollte die Grünfolie so dick wie möglich sein, um die mechanischen Anforderungen im späteren Betrieb zu erfüllen. Dem standen allerdings die Rissbildung bei der Trocknung und die Konstruktion der Anlage mit einem geneigten Verlauf der Trägerfolie im ersten Teil des Trockenbereichs entgegen. Als bester Kompromiss wurde eine Rakelspaltweite von $800\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Hierbei entstanden keinerlei Risse bei der Trocknung und das Zurücklaufen des Schlickers aufgrund der Neigung der Trocknungsstrecke war sehr gering. Tabelle 4.6 gibt eine Zusammenfassung der verwendeten Gießparameter für einzelnstehende Substratfolien aus LWO. Die geometrisch ermittelte Gründichte der Substratfolie betrug etwa $20\% \pm 2\%$ der theoretischen Dichte.

Tabelle 4.6: Gießparameter bei der Herstellung von LWO-Substratfolien mit nach dem Standardrezept hergestelltem Schlicker.

Gieß- geschwindigkeit [mm/s]	Rakelspalt [μm]	Luftstrom [m^3/h]	Gründicke [μm]	Temperatur
2,5	800	45	350	Raumtemperatur

Zur Erstellung eines geeigneten Temperaturprogramms zum Sintern der Folien wurde eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt, um das Ausbrennverhalten der organischen Komponenten besser zu verstehen. Ein kleines Stück der Grünfolie wurde dafür in einer Thermowaage (siehe Abschnitt 3.2.4) untersucht. Es wurde bei einer Heizrate von 3 K/min

bis auf 1000 °C erhitzt. Die Veränderung der Masse über der Temperatur ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

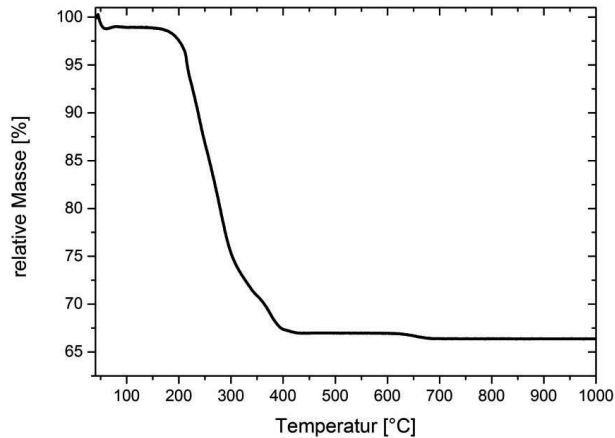


Abbildung 4.9: Massenveränderung einer Substrat-Grünfolie während der Temperaturbehandlung. Heizrate 3 K/min.

Die Freisetzung der organischen Komponenten erfolgte in mehreren Stufen. Die erste Stufe führte zu einer Reduktion der Masse von etwa 1,1 % und war bei einer Temperatur von unter 100 °C abgeschlossen. Sie ist auf das Verdampfen von Wasser und Lösungsmittelresten in der Folie zurückzuführen. Die zweite Stufe bildete mit einem Masseverlust von weiteren 32 % den größten Anteil. Sie war bis etwa 400 °C zu erkennen. In diesem Bereich erfolgte die Verbrennung des Bindersystems und des Porenformers (siehe auch [82]). Die dritte Stufe wurde bei einer Temperatur von etwa 650 °C erreicht und war durch einen Masseverlust von 0,6 % gekennzeichnet. Grund hierfür waren weitere Organikbestandteile, wie z.B. die aktiven Gruppen des Dispergiermittels (phosphorhaltig).

Ein erster Sintervorversuch bei 1500 °C für 3 h bestätigte die zu Beginn des Abschnitts erwähnte Annahme, dass das SP-Pulver im Lieferzustand nicht zur Substratherstellung geeignet war. In Abbildung 4.10 sind die erhaltenen Proben zu sehen. Die Verbiegung war sehr stark und ungleichmäßig. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche wurden bei der Schlickerherstellung möglicherweise nicht alle Agglomerate aufgebrochen und es entstanden Inhomogenitäten in der Gründichte. Wegen der hohen Sinteraktivität führten diese Inhomogenitäten zu starken Verformungen der Folien beim Sintern. Das Pulver konnte im Lieferzustand nicht direkt für das Foliengießen eingesetzt werden.

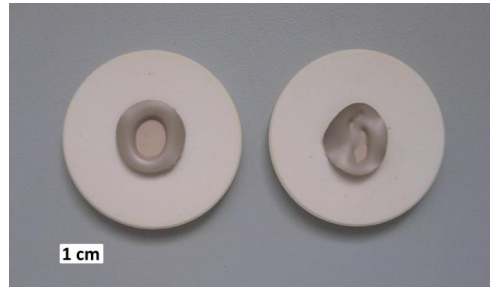


Abbildung 4.10: Vorversuch zur Sinterung einer einzelstehenden LWO-Substratfolie aus SP-Pulver bei 1500 °C für 3 h. Unterlage aus MgO.

Aufgrund der Ergebnisse aus dem Vorversuch wurde das SP-Pulver bei verschiedenen Temperaturen für 3 h vorkalzinert. Ziel war es die Partikelgröße zu erhöhen und die spezifische Oberfläche herabzusetzen, um somit eine langsamere und gleichmäßigere Sinterung der Folien zu erreichen. In Tabelle 4.7 sind die Pulvereigenschaften bei Kalzinierungstemperaturen von 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C zusammengefasst. Anschließend wurde jeweils ein Schlicker nach dem Standardrezept für Substrate (Tabelle 4.5) hergestellt und die erhaltenen Folien bei 1500 °C für 3 h gesintert. Diese Sintertemperatur wurde zunächst aus [26] übernommen.

Tabelle 4.7: Vorkalzinierungstemperatur des LWO SP-Pulvers und zugehörige Pulvereigenschaften nach der Sinterung bei 1500 °C für 3 h.

Kalzinierungstemperatur [°C]	900 (geliefert)	1000	1100	1200
D_{50} [μm]	0,8	0,8	1,2	2
A_{spez} [m ² /g]	7,1	3,6	3,3	1,6

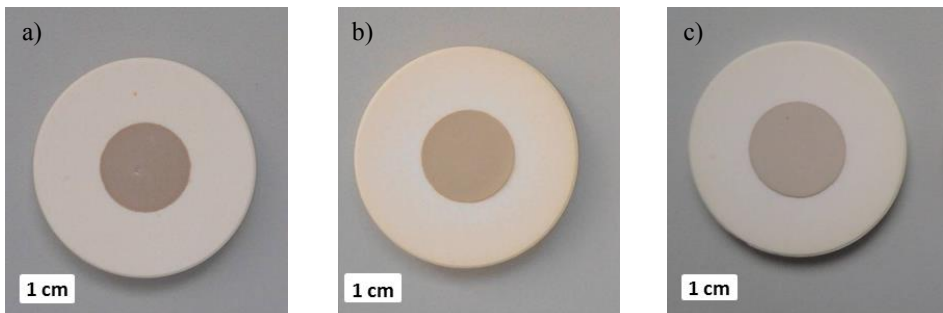


Abbildung 4.11: Substratproben aus kalzinierem SP-Pulver gesintert bei 1500 °C für 3 h auf einer Unterlage aus MgO. Kalzinierungstemperatur a) 1000 °C, b) 1100 °C, c) 1200 °C.

Die mit kalziniertem SP-Pulver hergestellten Substratfolien wiesen keine Verkrümmungen oder andere Fehler auf, wie in Abbildung 4.11 zu erkennen ist. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde zunächst das SP-Pulver, das bei 1100 °C vorkalziniert wurde, für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nach dem ermittelten „Standardrezept“ reproduzierbar Substratfolien hergestellt werden konnten. Hierfür musste das SP-Pulver vorkalziniert werden, um eine starke Verkrümmung während der Sinterung zu vermeiden. Als Porenbildner wurde Reisstärke gewählt. Das Ausbrennen der Organik wurde mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht.

4.2.2 Membran

Als Ausgangspunkt für die Membranschlickerentwicklung wurde die Rezeptur für SOFC-Elektrolytschichten von W. Schafbauer [66] verwendet. Diese erwies sich beim Einsatz von LWO SSR-Pulver mit einem Feststoffgehalt von 28 Vol.% als geeignet zur Membranfolienherstellung. In Tabelle 4.8 ist die Zusammensetzung gezeigt.

Tabelle 4.8: Rezeptur zur Herstellung des "Standard"-Schlickers für LWO-Membranfolien.

Chemikalie	Einwaage [g]
LWO-Pulver (SSR)	10
MEK/Ethanol	3,2
Nuosperse FX9086	0,15
PVB-98	0,6
Solusolv S-2075	0,3
PEG 400	0,3

Um die einzelnstehenden LWO-Membranfolien nach dem Trocknen und Sintern handhaben zu können, wurde die Rakelspaltweite auf 250 µm eingestellt. Eine Gießgeschwindigkeit von 5 mm/s erwies sich für die im Vergleich zum Substrat dünneren Membranschichten als geeignet, da durch das schnellere Abgießen ein Antrocknen der insgesamt geringeren Schlickermenge am Doctorblade verhindert wurde.

Der Luftstrom und die Temperatureinstellungen wurden im Vergleich zu den Substratfolien nicht verändert. Die Gründichte der Membranfolie betrug $55\% \pm 2\%$ der theoretischen Dichte und wurde geometrisch ermittelt. Diese war deutlich höher als die Gründichte der Substratfolie in Abschnitt 4.2.1, weil der Organikanteil im Membranschlicker erheblich niedriger war. Für die dicke Substratschicht war es nötig größere Mengen Binder und Plastifizierer zu verwenden. Außerdem war der Feststoffanteil geringer und es war Reisstärke enthalten.

Tabelle 4.9: Gießparameter bei der Herstellung von einzelnstehenden LWO-Membranfolien aus SSR-Pulver.

Gießgeschwindigkeit [mm/s]	Rakelspalt [μm]	Luftstrom [m^3/h]	Gründicke [μm]	Temperatur
5	250	45	65	Raumtemperatur

Für die Herstellung von substituierten Membranfolien aus Pechini-Pulver wurden die gleiche Rezeptur und die gleichen Gießparameter verwendet, wie für die Membranen aus SSR-Pulver. Die detaillierten Sinter- und Mikrostrukturuntersuchungen wurden jedoch größtenteils an den Membranen aus SSR-Pulver durchgeführt. Substituierte Membranfolien werden in Abschnitt 4.5 detailliert behandelt.

4.2.3 Sinterversuche

Aufgrund der Ergebnisse aus der Thermogravimetrie (siehe Abschnitt 4.2.1) konnte ein geeignetes Temperaturprogramm erstellt werden, um das Ausbrennen der Organik und die Sinterung in einem Wärmebehandlungsschritt durchzuführen. Um der Organik ausreichend Zeit zum Entweichen zu geben und dadurch Schäden an den Folien zu vermeiden, wurden die Folien mit einer Heizrate von 1 K/min bis 600 °C erhitzt. Anschließend wurde die Heizrate bis zum Erreichen der Sintertemperatur erhöht.

$$RT \xrightarrow{1 \text{ K/min}} 600 \text{ °C} \xrightarrow{5 \text{ K/min}} \text{Sintertemperatur (Haltezeit)}$$

Für die ersten Untersuchungen wurde eine Sintertemperatur von 1500 °C gewählt. Diese Temperatur wurde in [26] benötigt, um Pulverpresslinge aus LWO dicht zu sintern.

Die Schrumpfung der einzelnstehenden Folien wurde mit Hilfe des optischen Dilatometers „TOMMI plus“ analysiert. Dazu wurden ca. 1,5 cm breite Streifen aus einer Membran- bzw. Substratfolie geschnitten und anschließend aufgerollt. Diese Präparationsmethode wurde bereits in [97] beschrieben. Das Ende wurde mit einer sehr geringen Menge Ethanol verklebt. Dies ist schematisch in Abbildung 4.12 dargestellt.



Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Probenpräparation zur Messung der Schrumpfung von einzelnstehenden Folien.

Abbildung 4.13 a) zeigt zwei Proben nach einer solchen Schrumpfungsmessung bei 1500 °C für 3 h. Die rechte Probe zeigte eine präparationsbedingte Verformung, während die linke Probe intakt war. Die Messung der rechten Probe wurde in diesem Fall nicht ausgewertet. In Abbildung 4.13 b) ist eine Aufnahme des optischen Dilatometers zu sehen, in der die verwendeten Messfenster für die linke Probe eingezeichnet sind.

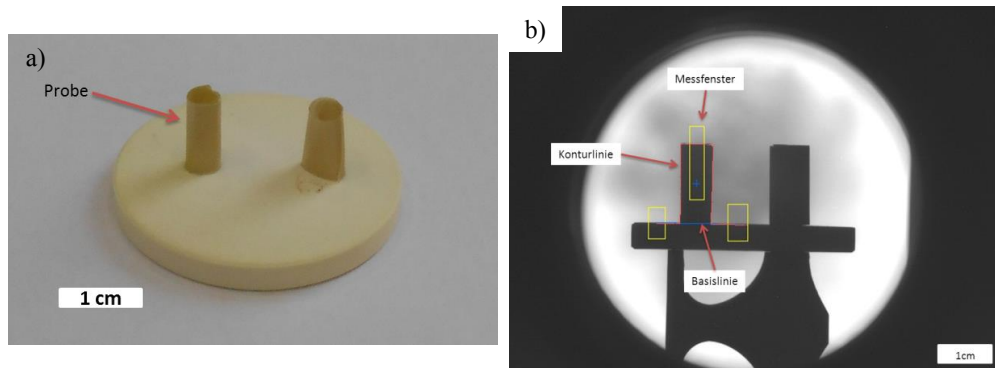


Abbildung 4.13: Zwei gerollte Folien zur Messung der Schrumpfung im optischen Dilatometer "TOMMI plus". a) Proben nach der Messung (1500 °C, 3 h). b) Aufnahme des optischen Dilatometers mit eingetragenen Messfenstern.

Bei verschiedenen Messungen wurden die Zylinder so präpariert, dass sich die Zylinderhöhe parallel oder senkrecht zur Gießrichtung befand. Dabei konnten keine Unterschiede in der Schrumpfung festgestellt werden. In Abbildung 4.14 ist die Schrumpfung der zylindrischen Proben aus einer Membran- bzw. Substratfolie als relative Probenhöhe gegen die Zeit bzw. Temperatur aufgetragen.

Der Verlauf der Kurven kann in vier Zonen (I - IV) eingeteilt werden. In der ersten Zone fand die Freisetzung der Organik statt. Diese war bei der Substratfolie deutlich größer, als bei der Membranfolie, was auf die verwendete Reisstärke und den höheren Bindergehalt in der Substratfolie zurückzuführen ist (siehe Tabelle 4.5 und Tabelle 4.8). In der zweiten Zone war keine Veränderung zu beobachten, bis in der dritten Zone schließlich eine signifikante Höhenabnahme beider Folien stattfand. Die Schrumpfung der Membranfolie betrug etwa 17%, die der Substratschicht etwa 35%. Die Schrumpfung der Membranfolie begann bei einer 50 °C niedrigeren Temperatur, als die der Substratfolie. Dies ist auf die höhere Dichte im Grünzustand zurückzuführen. In der vierten Zone erreichte die Membranfolie ihre maximale Dichte und zeigte keine weitere Schrumpfung. Die Substratfolie zeigte eine kontinuierliche Schrumpfung, was auf die Verringerung des Porenvolumens zurückzuführen ist. Für die Anwendung in einer asymmetrischen Membran wird eine Restporosität der Substratschicht von mindestens 30% angestrebt, um die Gasversorgung der Membran sicherzustellen.

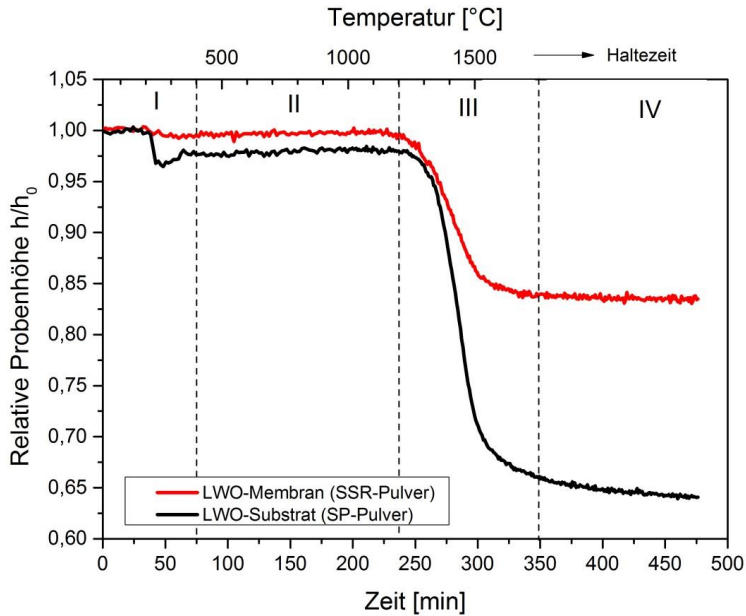


Abbildung 4.14: Schrumpfung von einzelnstehenden und zu Zylindern gerollten Membran- und Substratfolien.

Die zugehörigen Schrumpfraten, die durch die Ableitung der Sinterkurven in Abbildung 4.14 repräsentiert werden, sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Es ist wieder die Einteilung in vier Zonen möglich. In der ersten Zone war bei der Substratfolie eine Schrumpfrate von maximal $-0,001 \text{ min}^{-1}$ zu beobachten. Bei der Membranfolie betrug der Wert maximal $-0,00025 \text{ min}^{-1}$. In Zone III erreichte die Substratfolie eine Schrumpfrate von maximal $-0,004 \text{ min}^{-1}$, die mehr als doppelt so hoch war wie bei der Membranfolie. Für einen Schichtverbund aus beiden Schichten ließ sich daher tendenziell eine Verbiegung in Richtung des Substrates vorhersagen.

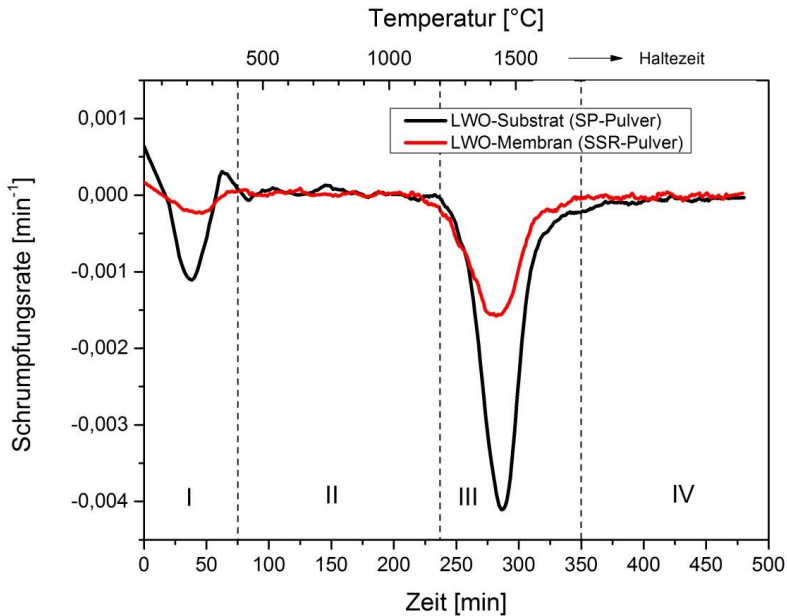


Abbildung 4.15: Schumpfungsrates von einzelstehenden und zu Zylindern gerollten Membran- und Substratfolien.

Zur Untersuchung der Anisotropie zwischen der x-y-Ebene (Gießebene) und der Dickenrichtung z der einzelstehenden Folien, wurde die Dicke der Folien während der Sinterung anhand von Querschliffen und REM-Aufnahmen bestimmt. Abbildung 4.16 zeigt die Verläufe der Schichtdicken in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und der Haltezeit. Ebenfalls eingezeichnet ist die Schrumpfung in der x-y-Ebene, die anhand der Messungen an gerollten Folienstreifen mit dem optischen Dilatometer bestimmt wurde.

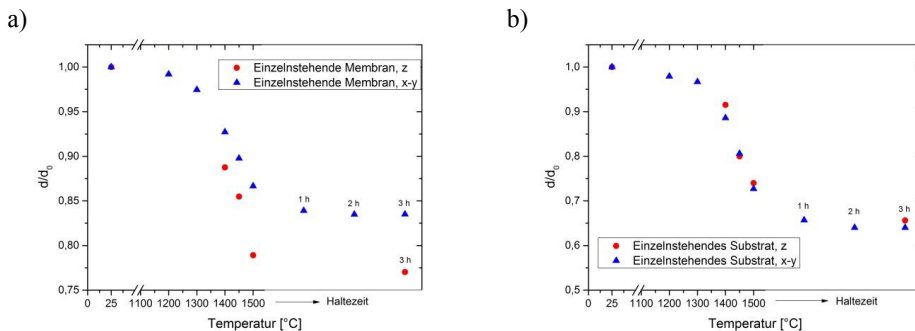


Abbildung 4.16: Vergleich der Schrumpfung zwischen x-y und z-Richtung von einzelstehenden Folien
a) Membran, b) Substrat.

Die Membranschicht (Abbildung 4.16 a)) zeigte eine deutlich stärkere Schrumpfung in z-Richtung als in der x-y-Ebene, was auf eine Anisotropie in der Schrumpfung hindeutet. Bei der Substratfolie waren die Schrumpfungen in den betrachteten Richtungen nahezu gleich. Dies deutet auf ein isotropes Schrumpfungsverhalten hin. Die Ursache für die Unterschiede liegt in der Herstellungsmethode der Folien. Beim Foliengießen wirken während des Gießvorgangs Scherkräfte auf den Schlicker. Dadurch kann es zu einer Partikelorientierung in der Grünfolie kommen, die schließlich zu einer anisotropen Schrumpfung beim Sintern führt. Mit der Formel aus [72]

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{d_R} \quad (14)$$

($\dot{\gamma}$: Scherrate, v : Gießgeschwindigkeit, d_R : Rakelspaltweite) lässt sich die Scherrate beim Foliengießen abschätzen. Mit den Gießparametern aus Tabelle 4.6 und Tabelle 4.9 ergeben sich als Scherraten für Substrat- und Membranfolien $\dot{\gamma}_{\text{Substrat}} = 3,125 \text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma}_{\text{Membran}} = 20 \text{ s}^{-1}$. Durch eine etwa 6-fach größere wirkende Scherrate wurde die Partikelorientierung in der Membranfolie im Vergleich zur Substratfolie begünstigt. Zusätzlich kommt hinzu, dass die Packungsdichte in der Membranfolie größer war als in der Substratfolie, wodurch die Anzahl an Kontakten zwischen einzelnen Pulverpartikeln größer sein musste. Deshalb kam es zu der stärkeren beobachteten Anisotropie in der Schrumpfung zwischen der x-y-Ebene und der Dickenrichtung z in der Membranfolie. In [98] wurde eine numerische Simulation durchgeführt, die das Schrumpfungsverhalten eines Sinterkörpers mit gleich ausgerichteten Partikeln beleuchtete. Die Ergebnisse zeigten eine stärkere Schrumpfung in der Richtung senkrecht zur Vorzugsrichtung, was im Fall der hier beschriebenen Folien die Dickenrichtung wäre. Dies stimmt mit den Beobachtungen bei der Membranfolie überein. Da die Substratfolie eine nahezu isotrope Schrumpfung zeigte, spielt die Packungsdichte im Grünzustand wahrscheinlich eine große Rolle bei der Ausbildung der beschriebenen Schrumpfungsanisotropie.

4.2.4 Mikrostrukturcharakterisierung

Anhand des Schrumpfungsverhaltens der einzelstehenden Membran- und Substratschichten wurden Temperaturen für detaillierte Mikrostrukturanalysen während der Sinterung der Folien ausgewählt. Aufgrund der erwarteten geringen mechanischen Stabilität der dünnen Folien wurden diese ab einer Sintertemperatur von $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ untersucht. Weitere Sintertemperaturen waren 1450 , 1500 und $1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 3 h . Anschließend wurden Querschliffe der Folien angefertigt und REM-Bilder aufgenommen. Die Bilder wurden schließlich mit der Bildanalysesoftware „AnalySIS pro“ ausgewertet. Gegenstand der

Mikrostrukturcharakterisierung war die Porosität, Größe, Orientierung und Form der Poren sowie deren Entwicklung während der Sinterung der einzelnstehenden Folien.

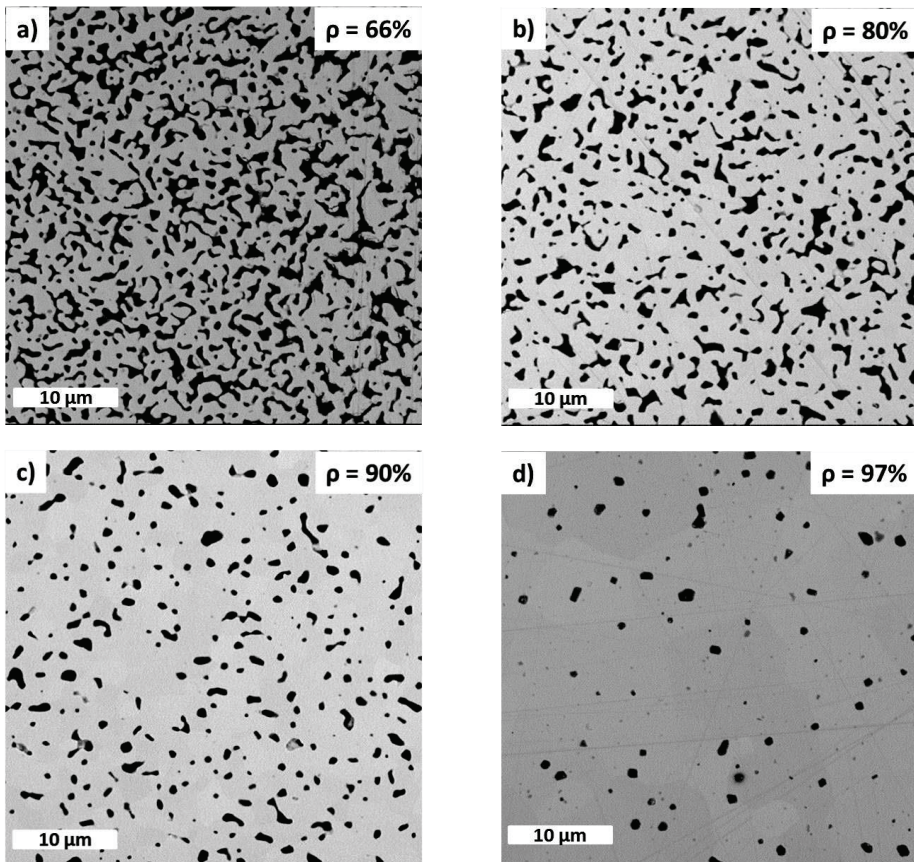


Abbildung 4.17: Mikrostrukturentwicklung einer einzelnstehenden Membranfolie bei a) 1400 °C, b) 1450 °C, c) 1500 °C jeweils ohne Haltezeit und d) 1500 °C für 3 h mit der zugehörigen Dichte.

In Abbildung 4.17 sind REM-Aufnahmen einer einzelnstehenden Membranfolie während der Sinterung bei den oben beschriebenen Temperaturen gezeigt (Schliff senkrecht zur Gießrichtung). Im Temperaturbereich von 1400 °C bis 1500 °C fand die größte Schrumpfung der Folie statt, was sich deutlich in der Änderung der Mikrostruktur äußerte. Dies entspricht dem zweiten Sinterstadium, das im Grundlagenteil beschrieben wurde (siehe Abschnitt 2.6.1). In Bild a) ist noch ein durchgehendes Porennetzwerk zu erkennen. Bei fortschreitender Verdichtung sank die Anzahl der verbundenen Porenkanäle, bis am Ende, wie in Bild d) zu erkennen ist, ausschließlich isolierte Poren existierten. Das Endstadium der Sinterung trat zwischen den Bildern c) und d) ein.

Abbildung 4.18 zeigt die Mikrostrukturentwicklung einer einzelnstehenden Substratfolie bei den gleichen Temperaturen. Es sind unterschiedliche Arten von Poren zu erkennen. Die großen Poren stammten vom verwendeten Porenbildner.

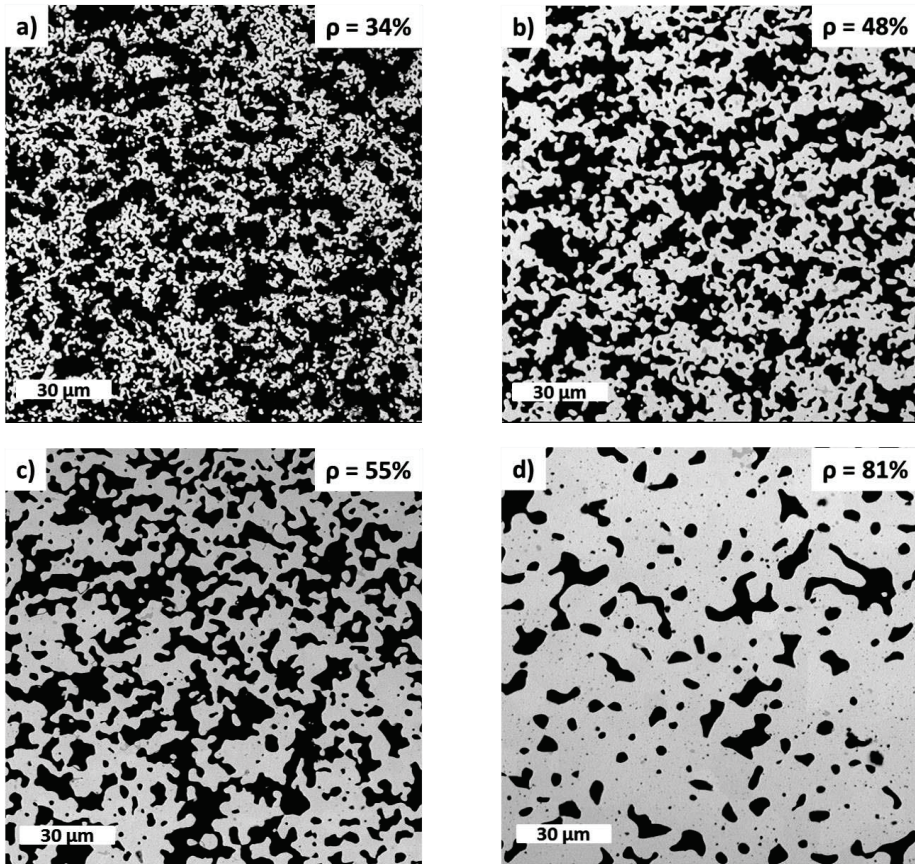


Abbildung 4.18: Mikrostrukturentwicklung einer einzelnstehenden Substratfolie bei a) 1400 °C, b) 1450 °C, c) 1500 °C jeweils ohne Haltezeit und d) 1500 °C für 3 h mit der zugehörigen Dichte.

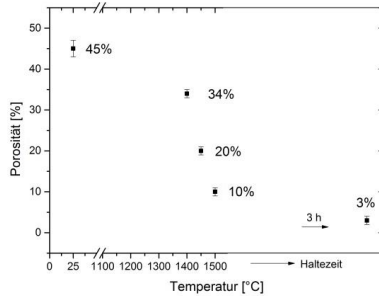
Dazwischen existierte eine Vielzahl von kleineren Poren, die sich zwischen den einzelnen Pulverpartikeln bzw. Körnern befanden. Die Anzahl dieser Poren verringerte sich im Laufe der Sinterung immer weiter aufgrund der Verdichtung des Substrats, wie ein Vergleich der Bilder b) und c) deutlich macht. Am Ende bestand das Substrat hauptsächlich aus großen verbundenen Poren. Dazwischen befand sich eine große Zahl kleinerer Poren.

In den folgenden Abschnitten werden die genannten Mikrostrukturparameter von Membran und Substratfolien detaillierter analysiert.

Porosität

Zunächst wurde das Verdichtungsverhalten der einzelnstehenden Membran- und Substratfolien anhand der Porosität analysiert. Diese wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen an Querschliffen optisch bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.19 gezeigt.

a) Membran



b) Substrat

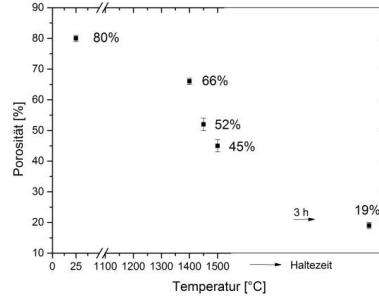


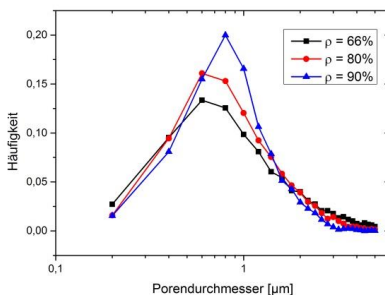
Abbildung 4.19: Porosität von einzelnstehenden Folien. a) Membran, b) Substrat

Die Membranfolie besaß im Grünzustand eine Porosität von 45%, die durch die Sinterung bei 1500 °C für 3 h auf 3% reduziert wurde. Die Substratfolie besaß zu Beginn des Sintervorgangs eine Porosität von 80%. Nach 3 h bei 1500 °C betrug sie noch 19%. Dieser Wert wäre für einen Einsatz als Substrat in einer asymmetrischen Membran zu gering, um eine ausreichende Gasversorgung der Membranschicht gewährleisten zu können.

Porengröße

Die Entwicklung der Porengröße von einzelnstehenden Membran- und Substratfolien während der Sinterung ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Hierzu wurden jeweils drei verschiedene Dichten der Folien ausgewählt, um die Veränderung darzustellen. Bei der Membranfolie entsprach dies den Sintertemperaturen von 1400 bis 1500 °C (siehe Abbildung 4.19 a)), bei der Substratfolie den Temperaturen von 1450 bis 1500 °C für 3 h (siehe Abbildung 4.19 b)).

a) Membran



b) Substrat

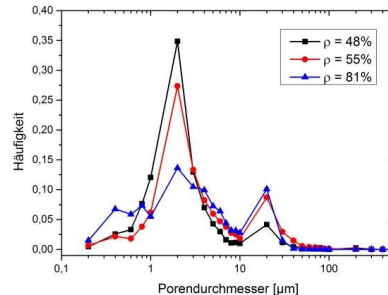


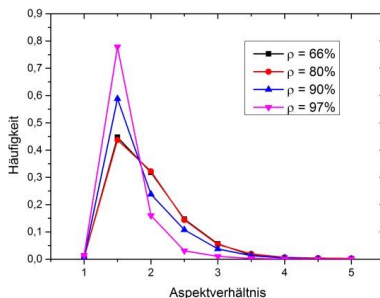
Abbildung 4.20: Porengrößenverteilung von einzelnstehenden Folien. a) Membran, b) Substrat.

Die Porengrößenverteilung der Membranfolie war über den gesamten Sinterprozess sehr gleichmäßig mit einem Maximum bei $0,6\text{ }\mu\text{m}$ bei einer Dichte von $\rho = 66\%$ der theoretischen Dichte. Dies entsprach etwa der Partikelgröße des verwendeten LWO-Pulvers hergestellt über die Festkörperreaktion. Die maximale Porengröße betrug etwa $5\text{ }\mu\text{m}$. Bei fortschreitender Verdichtung verschob sich das Maximum der Porengrößenverteilung etwas auf $0,8\text{ }\mu\text{m}$ (bei $\rho = 90\%$). Die maximale Porengröße betrug aufgrund des Porenschwundes nur noch etwa $3\text{ }\mu\text{m}$. Die Porengrößenverteilung der Substratfolie war multimodal. Dies ist auf die unterschiedlichen Ursprünge der Poren, wie zu Beginn dieses Abschnitts beschrieben, zurückzuführen. Es konnten drei unterschiedliche Porengrößenbereiche gefunden werden. Zum einen existierten Poren mit einem Durchmesser von unter $1\text{ }\mu\text{m}$, was kleiner als die Partikelgröße des Ausgangspulvers war. Ein zweiter Bereich, der sein Verteilungsmaximum bei einem Porendurchmesser von $2\text{ }\mu\text{m}$ besaß, war etwa vergleichbar mit der Partikelgröße des Ausgangspulvers. Diese Poren stellten die Zwischenräume zwischen den einzelnen Pulverpartikeln bzw. Körnern dar. Außerdem war ein dritter Abschnitt mit einem Porendurchmesser von über $10\text{ }\mu\text{m}$ zu erkennen. Diese Poren repräsentierten das durch den Porenformer geschaffene Volumen. Der Anteil der großen und kleinen Poren nahm im Verlauf der Sinterung zu, während der Anteil an mittleren Poren reduziert wurde. In einem späteren Teil dieser Arbeit wird die Porengrößenverteilung der einzelnstehenden Folien mit der Porengrößenverteilung von im Verbund gesinterten Schichten verglichen.

Porenform

Zur Bewertung der Porenform in den einzelnstehenden Membran- und Substratfolien wurde das Aspektverhältnis der Poren herangezogen. Ein Wert von 1 beschreibt dabei eine runde Form, je größer der Wert ist, desto langgezogener ist die Pore. Abbildung 4.21 zeigt die Entwicklung der Form von Membran- und Substratporen während der Sinterung. Im Diagramm ist jeweils die Häufigkeit der Poren, die in einem Aspektverhältnisbereich von 0,5 liegen, aufgetragen.

a) Membran



b) Substrat

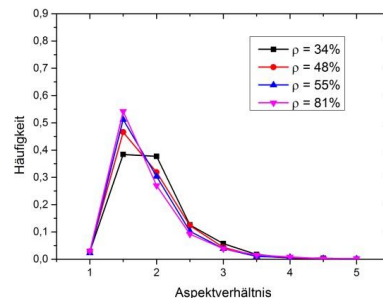


Abbildung 4.21: Aspektverhältnis der Poren von einzelnstehenden Folien. a) Membran, b) Substrat.

Die meisten Poren der Membranschicht besaßen ein Aspektverhältnis zwischen 1 und 1,5. Ihr Anteil stieg während der Sinterung immer weiter auf etwa 80% bei einer Dichte von $\rho = 97\%$. Dies war ein zu erwartendes Ergebnis, da die isolierten Restporen in einem gasdichten Körper wie der Membran zur Minimierung der freien Energie eine Kugelform anstreben. Bei der Substratfolie fällt auf, dass die Verteilung der Aspektverhältnisse im Verlauf der Sinterung deutlich breiter war als bei der Membran. Der Anteil der runden Poren mit einem Aspektverhältnis zwischen 1 und 1,5 stieg dabei nur leicht an. Dies ist auf die größere Gesamtporosität aufgrund des Porenbildnereinsatzes und der geringeren Gründichte im Vergleich zur Membranfolie zurückzuführen.

Porenorientierung

Die Orientierung von Membran- und Substratporen wurde mit Hilfe der Bildanalysesoftware „AnalySIS pro“ durchgeführt. [99] und [100] zeigten, dass die Porenorientierung einer gehindert gesinterten Schicht auf einem nicht mitschrumpfenden Substrat charakteristische Eigenschaften aufweist. Und zwar richteten sich die Poren bevorzugt in Richtung der Schrumpfung aus. In den genannten Fällen war es jeweils die Dickenrichtung der Schicht. Die Poren in frei gesinterten Schichten in [100] zeigten hingegen eine Vorzugsorientierung innerhalb der Foliengießebeine. Die Porenorientierung kann also als Indikator für die Anisotropie und über das Verdichtungsverhalten eines keramischen Materials dienen. Zur Auswertung wurden die Winkel mit Hilfe des Auswerteprogramms „AnalySIS“ pro anhand von Querschliffen erfasst. Die verschiedenen Porenorientierungswinkel wurden anschließend zur Bewertung in drei Bereiche klassifiziert, was in Abbildung 4.22 dargestellt ist. Der Bereich in der Gießebeine umfasst die Winkel von 0° - 40° und 140° - 180° , senkrecht zur Gießebeine werden die Poren mit einem Winkel zwischen 60° und 120° bezeichnet. Der Rest stellt Übergangsbereiche dar.

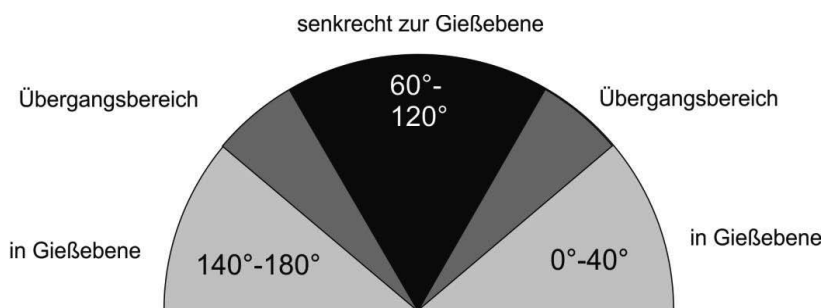


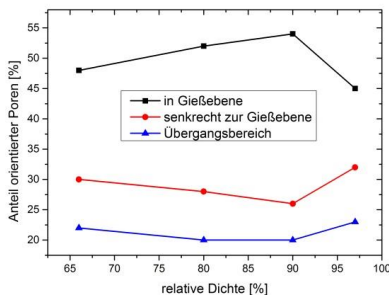
Abbildung 4.22: Winkelbereiche zur Bestimmung der Porenorientierung.

Die Porenorientierung der untersuchten einzelstehenden Folien ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Um die Entwicklung der Porenorientierung während der Sinterung darzustellen, sind verschiedene Dichten, die unterschiedliche Temperaturen während der Sinterung

repräsentieren, aufgetragen. Bei der Membranfolie (Abbildung 4.23 a)) ist zu erkennen, dass die Poren überwiegend innerhalb der Gießebene orientiert waren. Der Grund hierfür ist das Foliengießen. Wie bereits in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, wirkten während des Herstellprozesses Scherkräfte auf den Schlicker und führten somit zu einer Orientierung der Pulverpartikel. Diese Vorzugsorientierung wurde mit zunehmender Dichte während der Sinterung stärker. Dieses Verhalten wurde ebenfalls in [101] für frei gesinterte Folien beobachtet. Der Anteil der in der Gießebene orientierten Poren nahm während der Sinterung zunächst zu und fiel dann bei einer hohen Dichte (90-97% der theoretischen Dichte) etwas ab. Der Anteil an senkrecht zur Gießebene orientierten Poren hingegen nahm umgekehrt dazu zunächst ab und bei einer hohen Dichte wieder zu. Ebenso verhielten sich die Poren im Übergangsbereich. Die Veränderung der Porenorientierung im Endstadium der Sinterung kann mit der Bildung von geschlossenen Poren erklärt werden. Da diese aufgrund der Minimierung der freien Energie eine Kugelform anstreben und deshalb eine Änderung ihrer Form (siehe Aspektverhältnis in Abbildung 4.21) und damit der Ausrichtung erfahren. Dabei ist es vorstellbar, dass einige Poren ihre Orientierung leicht verändern und dadurch in einen anderen Winkelbereich gelangen. Im Zusammenhang mit der größeren Schrumpfung der Membranfolie in Dickenrichtung im Vergleich zur lateralen Schrumpfung in der x-y-Ebene (siehe Abschnitt 4.2.3) liegt die Vermutung nahe, dass die Sinterung der Membranfolie aufgrund der Reibung mit der Sinterunterlage in x-y-Richtung behindert wurde. Dies könnte zu einer stärkeren Schrumpfung in z-Richtung führen. In diesem Fall müsste allerdings eine bevorzugte Porenorientierung senkrecht zur Gießebene, wie in [100] [99] festgestellt werden. Bei der hier vorhandenen Porenorientierung ist dies nicht der Fall und es handelt sich deshalb wahrscheinlich um einen überwiegend durch die Herstellungsmethode hervorgerufenen Effekt.

Für die Substratporen (Abbildung 4.23 b)) war eine ähnliche Aufteilung der Orientierung zu erkennen wie bei den Membranporen. Etwa die Hälfte war in der Gießebene orientiert, während ca. 30 % der Poren senkrecht zur Gießebene lagen. Im Laufe der Sinterung kam es zu nahezu keiner Änderung. Die durch das Foliengießen anfänglich verursachte Partikel- und Porenausrichtung blieb während der gesamten Sinterung erhalten.

a) Membran



b) Substrat

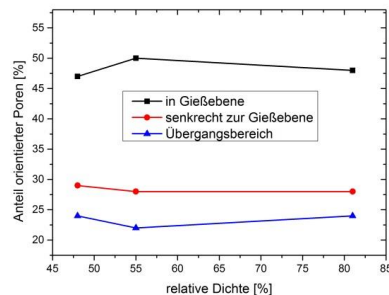


Abbildung 4.23: Porenorientierung von einzelnstehenden Folien. a) Membran, b) Substrat.

4.2.5 Fazit

Einzelstehende Membran- und Substratfolien konnten erfolgreich über das Foliengießen hergestellt werden. Für das kommerziell erhältliche Substratpulver, das über Sprühpyrolyse synthetisiert wurde, war ein Vorkalzierungsschritt nötig, um für das Foliengießen einsetzbar zu sein. Sinterversuche und eine Analyse der Mikrostrukturentwicklung im Verlauf der Sinterung wurden durchgeführt, um ein Verständnis für die Vorgänge in den Folien zu erlangen. Bei einzelstehenden Folien hatte das Herstellverfahren den größten Einfluss auf die spätere Mikrostruktur im gesinterten Zustand. Die Ergebnisse dienten als Grundlage für die Herstellung von asymmetrischen Membran-Substrat-Verbunden.

4.3 Asymmetrische LWO-Membranen mit LWO-Substrat

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Herstellung und Charakterisierung von einzelstehenden Membran- und Substratfolien wurden Schichtverbunde aus LWO-Membran und LWO-Substrat hergestellt und charakterisiert.

4.3.1 Schichtherstellung

Die Herstellung der asymmetrischen LWO-Schichtverbunde erfolgte über das sequentielle Foliengießen. Für den Membran- und den Substratschlicker wurde die Rezeptur verwendet, die bei einzelstehenden Folien erfolgreich erprobt wurde. Die genauen Zusammensetzungen sind in Tabelle 4.8 und Tabelle 4.5 aufgeführt. Zunächst erfolgte der Abguss der Membranfolie. Nach einer Trocknungszeit von etwa 3 h wurde diese auf der Mikrofoliengießanlage zurückgewickelt. Auf die getrocknete Membranschicht wurde der Substratschlicker gegossen. Die verwendeten Gießparameter sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Gießparameter und Schichtdicken von asymmetrischen Schichtverbunden aus LWO.

	Material	Herstell- methode	Rakel- spalt [μm]	Gieß- geschwin- digkeit [mm/s]	Trocken- zeit [h]	Grün- dicke [μm]	End- dicke [μm]
Membran	LWO	SSR	150	5	3	36	30
Substrat	LWO	SP	800	2,5	12	320	200
Gesamt	LWO	-	-	-	15	356	230

Die Schichtverbunde trockneten rissfrei und konnten reproduzierbar hergestellt werden.

4.3.2 Sinterversuche an Schichtverbunden

Als Temperaturprogramm für die Sinterversuche an asymmetrischen Schichtverbunden aus LWO wurde zunächst das bei den einzelstehenden Schichten verwendete übernommen. Um Rissbildung aufgrund der unterschiedlichen Schrumpfraten zu verhindern, wurde jedoch die Aufheizrate nach dem Ausberennen der Organik reduziert.

$$RT \xrightarrow{1\text{ K/min}} 600\text{ °C} \xrightarrow{3\text{ K/min}} 1500\text{ °C (3 h)}$$

Bei Sinterversuchen stellte sich heraus, dass die Ausrichtung der Proben im Ofen einen wichtigen Einflussfaktor auf die Verbiegung der Schichtverbunde darstellte. In Abbildung 4.24 sind zwei scheibenförmige Proben, einmal mit der Substratseite (links) und einmal mit der Membranseite nach oben (rechts) gesintert, gezeigt.

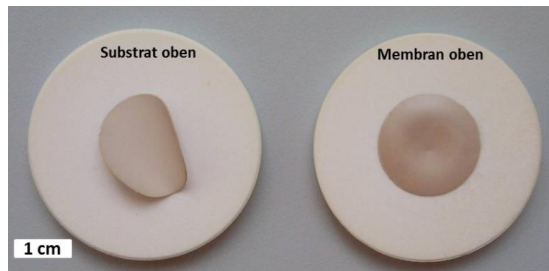


Abbildung 4.24: Asymmetrische Schichtverbunde aus einer LWO-Membran und einem LWO-Substrat. Gesintert bei 1500 °C für 3 h auf einer MgO Unterlage mit der Substratseite oben (links) und der Membranseite oben (rechts).

Schichtverbunde, die mit der Substratseite nach oben gesintert wurden, zeigten eine starke Verkrümmung in Richtung der Substratseite. Die Sinterung bei der die Membranseite nach oben ausgerichtet war, zeigte eine deutlich geringere Verformung. Der Grund hierfür war die Schwerkraft und die Reibung mit der Unterlage, die in diesem Fall gegen die Krümmung des Substrats wirkten. Aufgrund dieses Effekts wurden asymmetrische Schichtverbunde jeglicher Art in dieser Arbeit mit der Membranseite nach oben gesintert.

Gleichung 12 zeigt, dass die Krümmung während der Sinterung eines Verbunds bestehend aus zwei Schichten entscheidend von der Differenz der Schrumpfraten der einzelnen Schichten abhängt. Abbildung 4.25 zeigt die Differenz der Schrumpfraten eines LWO-Substrats und einer LWO-Membran (siehe Abschnitt 4.2.2) ermittelt aus den Schrumpfraten in Abbildung 4.15. Um das Verhalten eines Schichtverbunds, der aus mit den einzelstehenden Folien vergleichbaren Schichten besteht vorherzusagen, wird der Verlauf der Kurve in Abbildung 4.25 genauer analysiert.

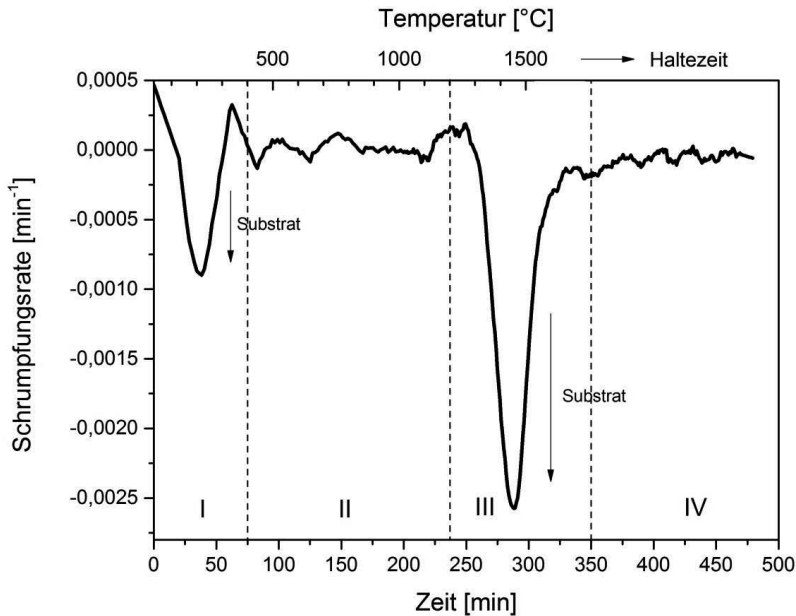


Abbildung 4.25: Differenz der Schrumpfraten von einzelnstehenden Membran- und Substratfolien. Ein Ausschlag nach unten bedeutet eine Dominanz des Substrates.

Es sind zwei Ausschläge der Kurve in Zone I und III nach unten zu erkennen. Das bedeutet, dass in diesen Bereichen die Schrumpfrate des Substrats stärker als die Schrumpfrate der Membran war. Die Schrumpfung in Zone I wurde in Abschnitt 4.2.3 auf das Ausbrennen der Organik zurückgeführt. Die entscheidenden Prozesse der Sinterung fanden in Zone III statt. Hier war die stärkste Verdichtung der Membran- und Substratfolien zu beobachten. Deshalb ließ sich aus dem Verlauf der Differenz der Schrumpfraten eine Krümmung des Verbundes in Richtung Substrat ableiten.

Um die Aussagen bestätigen zu können, wurden Aufnahmen eines Schichtverbunds bestehend aus einer LWO-Membran und einem LWO-Substrat während der Sinterung mit Hilfe des optischen Dilatometers erstellt. Die Probe wurde dabei so platziert, dass die Membranschicht nach oben gerichtet war. Abbildung 4.26 zeigt Bilder des Schichtverbunds zwischen 1200 °C und 1500 °C während der Sinterung.

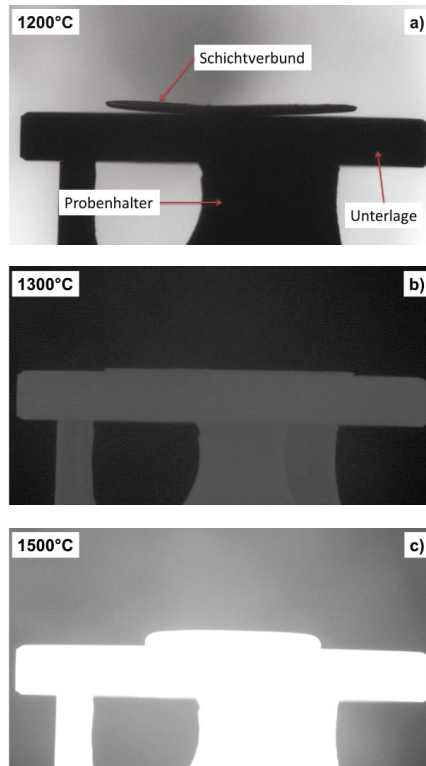


Abbildung 4.26: Bildsequenz eines asymmetrischen Schichtverbunds aus LWO ermittelt mit Hilfe des optischen Dilatometers. Die untersuchte Probe bestand aus einer LWO-Membran und einem LWO-Substrat. Die Membranschicht zeigte nach oben.

Bei 1200 °C war eine leichte Krümmung des Verbunds in Richtung der Membran zu erkennen, die darauf zurückzuführen ist, dass die Sinterung der Membranschicht bei dieser Temperatur, im Gegensatz zur Substratschicht, bereits begonnen hat. Bei 1300 °C kompensierten sich beide Schichten in ihrer Schrumpfung, sodass der Schichtverbund flach auf der Sinterunterlage auflag. Bei fortschreitender Temperaturerhöhung wurde nun der Bereich der starken Substratdominanz erreicht (Ausschlag der Kurve in Abbildung 4.25 Zone III), der dazu führte, dass sich der Schichtverbund in Richtung des Substrats krümmte. Am stärksten trat der Effekt an den Rändern der Probe auf. Die Mitte der Probe bildete aufgrund der der Krümmung entgegenwirkenden Schwerkraft einen großen flachen Bereich aus.

Eine solche Probe wurde mit Hilfe des Weißlichttopographen abgebildet (Abbildung 4.27). Der große flache Bereich in der Mitte ist sehr gut zu erkennen. Außerdem fällt auf, dass die Probe in der Mitte etwas zusammengefallen war, was auf die Einwirkung der Schwerkraft zurückzuführen ist. Die starke Krümmung am Rand führte zu einer gesamten Höhendifferenz der Probe von über 1,5 mm. Im mittleren Bereich betrug die Höhendifferenz etwa 300 µm. Die Flanken der Probe sind in der Abbildung ausgefranst dargestellt, weil aufgrund der

Steilheit in diesen Bereichen zu wenige Messpunkte vom Weißlichttopographen erfasst werden konnten.

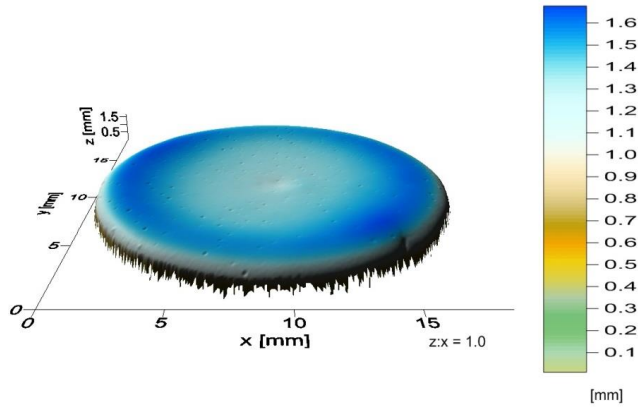


Abbildung 4.27: Topographieaufnahme eines asymmetrischen LWO-Schichtverbunds gesintert bei 1500 °C für 3 h.

Zur Beschreibung der Schrumpfung von Schichtverbunden eignete sich die Schichtdicke von Membran und Substratschichten, da sie unabhängig von der Verkrümmung des Verbundes optisch anhand von REM-Bildern an Querschliffen bestimmt werden konnte. Aus diesem Grund wurde die relative Schichtdicke bezogen auf die Anfangsdicke über der relativen Dichte der untersuchten Schichten aufgetragen (Abbildung 4.28). Aus der Schichtdicke und der optisch bestimmten Dichte wurde anschließend mit Hilfe der folgenden Formel [102] die zugehörigen Dimensionen in x- und y-Richtung berechnet.

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1 - \varepsilon_z)(1 - \varepsilon_{xy})^2} \quad (15)$$

(ρ : Relative Dichte, ρ_0 : Gründichte, ε : Schrumpfung)

Die Schrumpfung in x- und y-Richtung wurde dabei als isotrop angenommen.

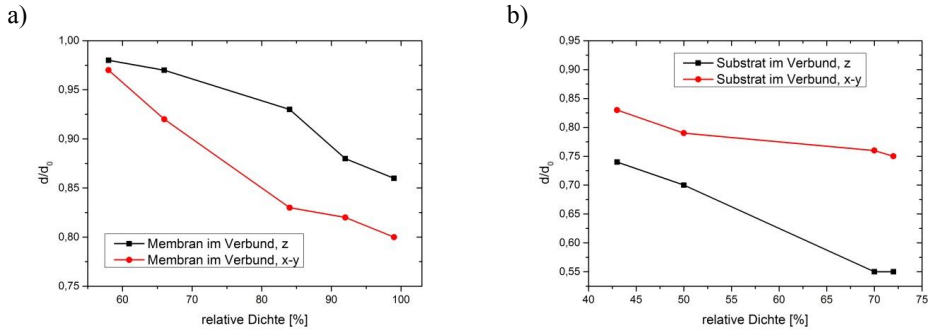


Abbildung 4.28: Vergleich der Schichtdicke z mit der Schrumpfung in x - y -Richtung in Abhängigkeit von der relativen Dichte. a) Membran, b) Substrat.

In Abbildung 4.28 a) ist zu erkennen, dass die Schrumpfung der Membran in x - y -Richtung über den gesamten untersuchten Zeitraum hinweg stärker war als die Schrumpfung in Dickenrichtung. Dies ist auf das mitschrumpfende Substrat zurückzuführen, das gleichzeitig eine höhere Schrumpfrate aufwies als die Membran (Siehe Abbildung 4.15). Dadurch wurde die Verdichtung der Membran in x - y -Richtung im Gegensatz zur Dickenrichtung beschleunigt. Bei der im Verbund gesinterten Substratschicht war das Gegenteil der Fall, wie in Abbildung 4.28 b) zu sehen ist. Hier war im untersuchten Zeitraum die Dickenabnahme größer als die Schrumpfung in x - y -Richtung, was wiederum auf einen Einfluss der Membranschicht auf das Substrat hindeutet. In Abschnitt 4.3.4 wird dies detailliert behandelt.

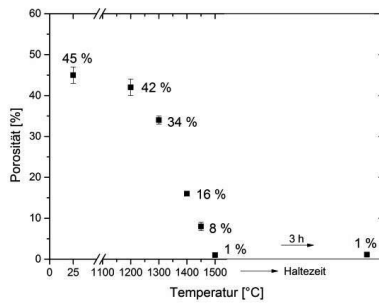
4.3.3 Mikrostrukturcharakterisierung

Die Charakterisierung der Mikrostruktur (Porosität, Porengröße, Porenform, Porenorientierung) der LWO-Schichtverbunde erfolgte wie die der einzelnstehenden Folien. Zunächst wird die Entwicklung der Mikrostruktur während der Sinterung gezeigt, anschließend werden die Mikrostrukturparameter analysiert.

Porosität

Die Porositätsentwicklung von im Verbund gesinterten Membran- und Substratschichten ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Die Porosität der Membranschicht nahm bis zu einer Sintertemperatur von etwa 1500 °C ab und erreichte einen Wert von 1 %. Dieser änderte sich während der Haltezeit nicht. Die Substratporosität sank auf 30% bei 1500 °C. Die Haltezeit von 3 h bei dieser Temperatur führte lediglich zu einer weiteren Abnahme der Porosität um zwei Prozentpunkte auf 28%.

a) Membran



b) Substrat

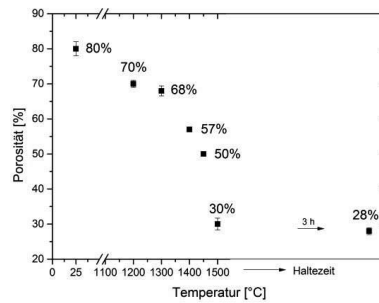


Abbildung 4.29: Porosität von im Verbund gesinterten Schichten. a) Membran, b) Substrat.

Da im weiteren Verlauf der Mikrostrukturanalyse häufig die relative Dichte der Schichten anstatt der Sintertemperatur zum Vergleich herangezogen wird, bietet Tabelle 4.11 eine Übersicht, welche Sintertemperatur zu welcher optisch ermittelten Dichte gehört.

Tabelle 4.11: Sintertemperaturen und die zugehörigen Dichten von Membran und Substrat im Verbund.

Temperatur [°C]	Dichte Membran [%]	Dichte Substrat [%]
1200	58	30
1300	66	32
1400	84	43
1450	92	50
1500	99	70
1500, 3h	99	72

In Abbildung 4.30 sind REM-Bilder von Querschliffen von asymmetrischen Schichtverbunden aus LWO gezeigt, an denen die Mikrostrukturentwicklung gut nachvollzogen werden kann. Die Bilder a)-c) zeigen jeweils eine Übersicht über die komplette Dicke, während d)-f) kleinere Ausschnitte der Membranschicht mit Teilen der Substratschicht zeigen.

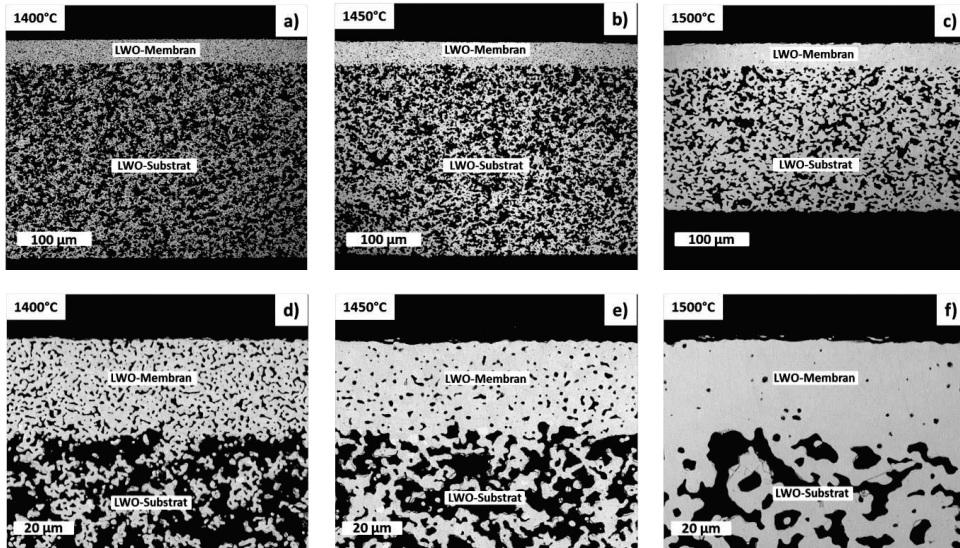


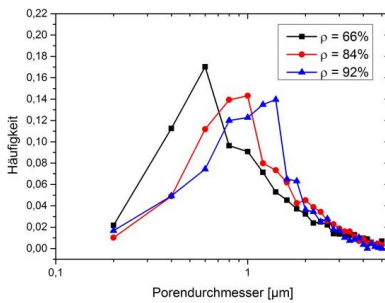
Abbildung 4.30: REM-Bilder von Querschliffen von asymmetrischen LWO-Schichtverbunden bei unterschiedlichen Temperaturen. a)+d) 1400 °C; b)+e) 1450 °C; c)+f) 1500 °C.

Auf den Übersichtsbildern war die starke Dickenabnahme der Substratschicht zwischen 1450 und 1500 °C sehr auffällig, was bereits in Abschnitt 4.3.2 angesprochen wurde. In diesem Temperaturintervall erfolgte ebenfalls der Porenschluss in der Membranschicht. Die Verdichtung der Membranschicht war somit bereits bei 1500 °C ohne Haltezeit abgeschlossen. Dies wurde bei der Entwicklung eines neuen Temperaturprogramms zur Sinterung von Schichtverbunden berücksichtigt (siehe Abschnitt 4.3.5).

Porengröße

Die Porengrößenverteilung der im Verbund gesinterten Membran- und Substratschichten im Laufe der Sinterung ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Bei der Membranschicht verschob sich das Maximum der Porengrößenverteilung von 0,6 µm bei $\rho = 66\%$ der theoretischen Dichte, was in etwa der Ausgangspartikelgröße entsprach, zu 1,6 µm bei einer Dichte von $\rho = 92\%$. Die Verteilung wurde mit zunehmender Membrandichte ungleichmäßiger. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenfalls von [101] bei foliengegossenen Schichten beobachtet. Dort kam es sogar zu einer bimodalen Verteilung der Porengröße, jedoch wurde die untersuchte Schicht auf einem nicht schrumpfenden Substrat gesintert. Das Ergebnis zeigt allerdings, dass die Sinterung einer dünnen Schicht auf einem Substrat die Porengröße teils erheblich beeinflussen kann.

a) Membranschicht



b) Substratschicht

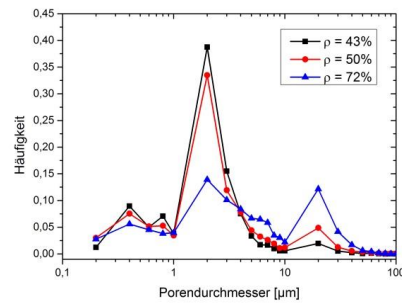


Abbildung 4.31: Porengrößenverteilung von asymmetrischen Membran-Substrat-Verbunden aus LWO.
 a) Membranschicht, b) Substratschicht.

Bei der Porengröße der Substratschicht war von Beginn an eine multimodale Verteilung, wie bereits bei der einzelnstehenden Substratfolie, erkennbar. Im Laufe der Sinterung sank hauptsächlich der Anteil an mittelgroßen Poren (1-10 μm), während der Anteil an großen Poren ($> 10 \mu\text{m}$) zunahm. Dies lag daran, dass im Zuge der Substratverdichtung mittelgroße Poren schrumpften oder durch Porenvereinigung größere Poren gebildet wurden. Für eine gute Durchströmbarkeit des Substrats ist grundsätzlich ein hoher Anteil an großen Poren wünschenswert.

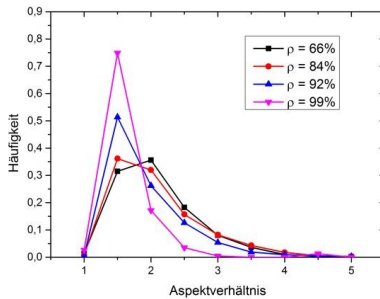
Porenform

Das Aspektverhältnis der Membran- und Substratporen ist in Abbildung 4.32 wiedergegeben. Im Fall der Membran (Abbildung 4.32 a)) war eine deutliche Entwicklung während der Sinterung zu erkennen. Bei niedrigeren Dichten ($\rho = 66\%$ bzw. 84% der theoretischen Dichte) besaßen die meisten Poren ein Aspektverhältnis zwischen 1 und 2. Die Verteilung war sehr breit, sodass auch einige langgezogene Poren mit einem Aspektverhältnis zwischen 3,5 und 4 vorhanden waren. Mit zunehmender Dichte verschwanden die sehr langgezogenen Poren, was auf das Schließen von offenen Porenkanälen und auf die Bildung von isolierten Poren zurückzuführen ist.

Am Ende der Sinterung waren ausschließlich geschlossene Poren vorhanden, die zu fast 80% ein Aspektverhältnis zwischen 1 und 1,5 besaßen, da die Poren zur Minimierung der Oberflächenenergie eine Kugelform anstreben.

Die Substratporen zeigten insgesamt keine Entwicklung des Aspektverhältnisses während der Sinterung.

a) Membranschicht



b) Substratschicht

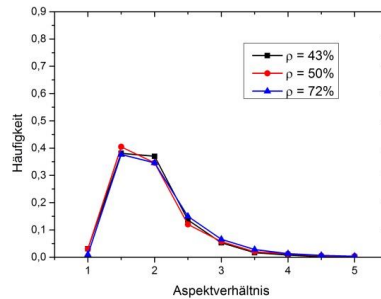
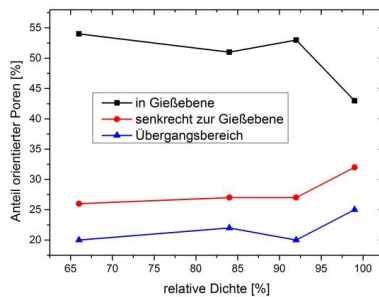


Abbildung 4.32: Aspektverhältnisse der Poren von Membran-Substrat-Verbunden im Laufe der Sinterung. a) Membranschicht, b) Substratschicht.

Porenorientierung

Die Poren in den im Verbund gesinterten Schichten wurden, wie bereits bei den einzelnstehenden Folien, in drei Orientierungsbereiche eingeteilt (siehe Abbildung 4.22). Bei der Membran waren während der Sinterung zunächst kaum Veränderungen in der Porenorientierung feststellbar (Abbildung 4.33). Bis zu einer Dichte von 92% der theoretischen Dichte waren über 50% der Poren in Richtung der Gießebene ausgerichtet. Etwa 25% senkrecht dazu. Die Vorzugsorientierung ist auf das gewählte Herstellungsverfahren, das Foliengießen, zurückzuführen (siehe auch Abschnitte 4.2.3 und 4.2.4). Erst bei einer hohen Dichte zwischen 92% und 99% der theoretischen Dichte kam es zu einer starken Umorientierung der Poren. Dies ist, wie bei der einzelnstehenden Membran, wieder auf das Auftreten von isolierten Poren zurückzuführen, die eine Kugelform anstrebten. Während der Formänderung kam es zu einer Umorientierung einiger Poren. Der Porenanteil, der innerhalb der Gießebene ausgerichtet war, sank dabei auf 43%, während die Poren senkrecht zur Gießebene einen Anteil von 32% bildeten. Anders als bei Schichten, die auf nicht mitschrumpfenden Substraten aufgebracht sind, kam es zu keiner deutlichen Ausrichtung der Poren senkrecht zur Gießebene, wie es z.B. in [99] und [101] der Fall ist. Das mitschrumpfende Substrat sorgte vielmehr dafür, dass die aus dem Foliengießen eingebrachte Vorzugsorientierung beibehalten wurde.

a) Membranschicht



b) Substratschicht

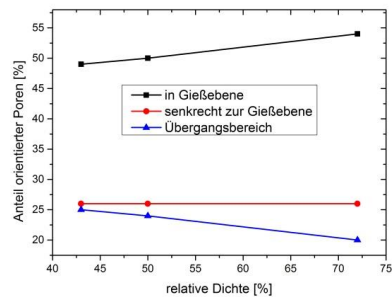


Abbildung 4.33: Porenorientierung von asymmetrischen Membran-Substrat-Verbunden aus LWO.
a) Membranschicht, b) Substratschicht.

Bei den Substratporen waren nur sehr geringe Veränderungen während der Sinterung zu beobachten (Abbildung 4.33 b)). Der Anteil der in der Gießebene ausgerichteten Poren stieg von 50 auf 55%. Der Anteil senkrecht zur Gießebene ausgerichteter Poren blieb konstant bei 26%. Die Zunahme bei in der Gießebene ausgerichteten Poren wurde durch eine Reduzierung der Poren im Übergangsbereich kompensiert. Auch hier blieb die durch das Foliengießen hervorgerufene Vorzugsorientierung während der Sinterung bestehen. Ein Einfluss der Membranschicht auf die Porenorientierung des Substrats konnte nicht festgestellt werden.

Da die Substratporengröße eine multimodale Verteilung (Abbildung 4.31) aufwies, war es interessant zu sehen, ob die Porenorientierung von der Porengröße abhängt. Deshalb wurden die Substratporen zusätzlich, in Anlehnung an die Porengrößenverteilung, in drei unterschiedliche Größenbereiche eingeteilt. Die Bereiche waren $< 1\mu\text{m}$ (kleine Poren), $1\text{-}10\mu\text{m}$ (mittlere Poren) und $> 10\mu\text{m}$ (große Poren). In Abbildung 4.34 ist die Porenorientierung der Substratporen in Abhängigkeit von der Porengröße während der Sinterung dargestellt.

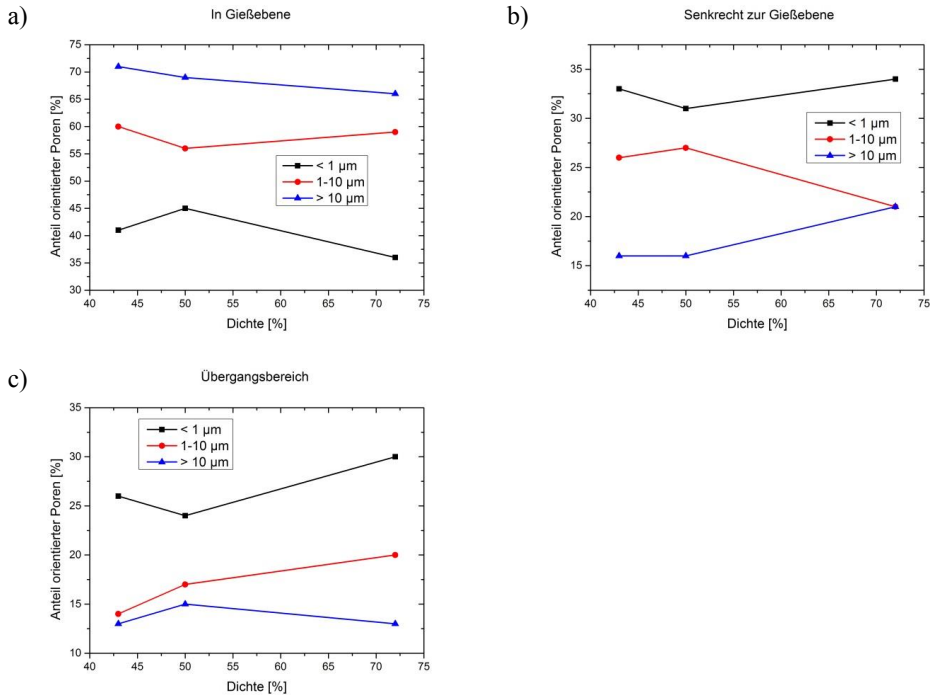


Abbildung 4.34: Porenorientierung von im Verbund gesinterten Substratschichten nach Porengröße eingeteilt. a) Orientierung in der Gießebene, b) Orientierung senkrecht zur Gießebene, c) Orientierung im Übergangsbereich.

Es ließen sich einige interessante Einzelheiten bezüglich der Porenorientierung feststellen. Die großen Substratporen wiesen, wie auch die Poren der Membranschicht, größtenteils eine Orientierung innerhalb der Foliengießebene auf. Bei den mittleren Poren war ebenfalls die Tendenz zur Ausrichtung in der Gießebene zu erkennen, wobei diese schwächer ausgeprägt war. Hier war eine gleichmäßigere Verteilung der Orientierungen zu beobachten. Die Orientierung der kleinen Poren unterschied sich deutlich von den anderen beiden Gruppen. Ein größerer Anteil der Poren < 1 µm (ca. 35%) war senkrecht zur Gießebene, also in Dickenrichtung der Folie, ausgerichtet. Bei den mittleren und großen Poren betrug dieser Anteil nur jeweils etwa 20 %. Die abweichenden Orientierungen könnten mit der Entstehung der Poren zusammenhängen. So sind die mittleren und großen Poren auf die als Porenbildner verwendeten Reisstärkepartikel bzw. -agglomerate zurückzuführen. Die kleinen Poren stellen Zwischenräume zwischen einzelnen Pulverpartikeln dar. In Abbildung 4.30 ist zu sehen, dass die kleinen Poren während der Sinterung eine starke Verdichtung erfuhren, während sich die großen Poren kaum veränderten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass hauptsächlich das Schrumpfen und vollständige Schließen der kleinen Poren zur Schwindung der Substratschicht beitrug. Da die Dickenschumpfung des Substrats größer war als die x-y-Schrumpfung kam es zu einer erhöhten Ausrichtung der Poren in z-Richtung, wie bereits in

[99] und [101] beschrieben. Bei der Enddichte von $\rho = 72\%$ der theoretischen Dichte war der Anteil an in der Gießebene und senkrecht dazu orientierten Poren mit jeweils ca. 35% nahezu gleich. Dies steht zunächst im Gegensatz zu den in der einzelnstehenden Membran beobachteten Porenorientierungen. Dort konnte trotz einer verstärkten Schrumpfung der Folie in z-Richtung keine Tendenz der Poren zur Orientierung in diese Richtung beobachtet werden. Ein Erklärungsansatz ist, dass die Pulverpartikel im Substrat aufgrund der geringeren Scherkräfte beim Foliengießen keine starke Ausrichtung erfuhren, während die Stärkepartikel und –agglomerate wegen ihrer Größe vorzugsweise in der Gießebene orientiert waren. Nach dem Ausbrennen der Stärke und des Binders blieben dann die gleichmäßiger verteilten kleinen Poren und die überwiegend in der Gießebene ausgerichteten mittleren und großen Poren übrig.

4.3.4 Vergleich der Mikrostruktur von einzelnstehenden und im Verbund gesinterten Folien

Im folgenden Abschnitt erfolgt ein Vergleich der Mikrostruktur von einzelnstehenden Folien und den entsprechenden im Verbund gesinterten Schichten. Die gegenseitigen Einflüsse der beiden Schichten auf das Sinterverhalten werden dabei aufgezeigt.

Anisotropie

Zur Beschreibung der Anisotropie innerhalb der foliengegossenen Schichten wird ein Anisotropiefaktor herangezogen. In [103] wird dieser verwendet um die Anisotropie zwischen der Gießrichtung und der Querrichtung darzustellen. In diesem Abschnitt soll die Anisotropie zwischen der z-Schrumpfung in Dickenrichtung und der x-y-Schrumpfung (innerhalb der Gießebene) im Mittelpunkt stehen. Der Anisotropiefaktor wird deshalb in Anlehnung an [103] wie folgt definiert:

$$K_A = 100\% \left(1 - \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_{xy}} \right) \quad (16)$$

(K_A : Anisotropiefaktor, ε_z : Schrumpfung in Dickenrichtung, ε_{xy} : Schrumpfung in der Gießebene)

Der Wert von K_A wird dabei negativ, wenn die Schrumpfung in der Dickenrichtung größer ist als die Schrumpfung in der Gießebene. Tritt der umgekehrte Fall ein, wird der Anisotropiefaktor positiv. Für die Berechnung von K_A wurden jeweils die gemessenen Werte für die z-Schrumpfung, die Dichte und die berechneten Werte für die x-y-Schrumpfung herangezogen.

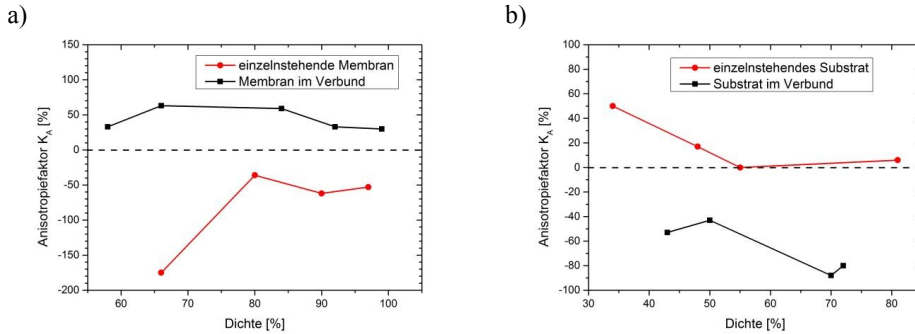


Abbildung 4.35: Anisotropiefaktor von einzelnstehenden Folien und im Verbund gesinterten Schichten berechnet aus der Schrumpfung in z und x-y-Richtung. a) Membran, b) Substrat.

In Abbildung 4.35 ist der Anisotropiefaktor K_A über der Dichte für a) Membranen und b) Substrate aufgetragen. Die einzelnstehende Membranfolie wies über den gesamten Verlauf der Sinterung einen negativen Wert für K_A auf. Dieser war zu Beginn bei einer Dichte von 66% der theoretischen Dichte am größten. Bei einer größeren Verdichtung wurde die Anisotropie geringer. Der Grund für den negativen Wert von K_A liegt, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, an der Foliengießmethode, die zu einer Ausrichtung der Pulverpartikel in der Grünfolie führte.

Die im Verbund gesinterte Membran hingegen wies über die gesamte Sinterung einen positiven Wert für den Anisotropiefaktor auf. Die Schrumpfung in x-y-Richtung wurde durch das mitschrumpfende Substrat erhöht (siehe Abbildung 4.28 a)), sodass dies die Richtung war, in der der größere Teil der Verdichtung stattfand.

Das einzelnstehende Substrat zeigte anfangs bei einer Dichte von 34% einen positiven Wert des Anisotropiefaktors. Dieser fiel im Verlauf der Sinterung immer weiter ab, bis bei einer Dichte von 55% der theoretischen Dichte ein isotropes Schrumpfen festzustellen war. Dies blieb bis zum Schluss der Wärmebehandlung annähernd erhalten. Das einzelnstehende Substrat zeigte die geringste Schrumpfungsanisotropie aller untersuchten Proben. Der Grund hierfür ist wieder in der Herstellung der Folie zu finden. Aufgrund der geringeren Gießgeschwindigkeit und der großen Rakelspaltweite beim Foliengießen kam es zu einer geringeren Ausprägung der Anisotropie. Dieser Effekt ist aus der Literatur bekannt. [103] zeigte, dass die Anisotropie in foliengegossenen Bauteilen mit steigender Schichtdicke und sinkender Gießgeschwindigkeit abnahm. Bei beiden einzelnstehenden Folien war zu beobachten, dass mit Zunahme der Dichte eine deutliche Abschwächung der Schrumpfungsanisotropie einsetzte. Im Laufe der Sinterung verringerte sich der Unterschied zwischen der z- und der x-y-Schrumpfung.

Das Substrat, das im Verbund mit einer Membranschicht gesintert wurde, zeigte ein komplett anderes Verhalten. Der Anisotropiefaktor war über die gesamte Sinterung negativ, die Schrumpfung in z-Richtung war wieder dominierend. Der Grund könnte in der mitgesinterten

Membranschicht liegen. Diese wurde, wie oben erwähnt, durch die Schrumpfung des Substrats in x-y-Richtung stärker verdichtet, als die einzeln gesinterte Membran. Das bedeutet, dass die Membran auch eine gewisse Kraft in x-y-Richtung entgegensetzen musste, wodurch die Schrumpfung der Substratschicht in dieser Richtung verlangsamt wurde. In z-Richtung bestand für das Substrat keine Hinderung, weshalb die Dickenschrumpfung dominierte. Für diese Annahme spricht auch der Verlauf von K_A der im Verbund gesinterten Substratschicht in Abbildung 4.35 b). Es ist ein Abfall des Anisotropiefaktors zwischen $\rho = 50\%$ und $\rho = 70\%$ zu beobachten. Dies entspricht im zeitlichen Verlauf der Sinterung genau dem Temperaturintervall, in dem die Membrandichte von $\rho = 92\%$ auf $\rho = 99\%$ steigt. Durch die größere Verdichtung der Membran stieg auch der Widerstand gegen die x-y-Schrumpfung des Substrats, was zu einem größeren Anteil der z-Schrumpfung führte.

Porosität

Die Porosität von einzelnstehenden Folien und im Verbund gesinterten Schichten ist in Abbildung 4.36 in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der Haltezeit noch einmal zusammen dargestellt.

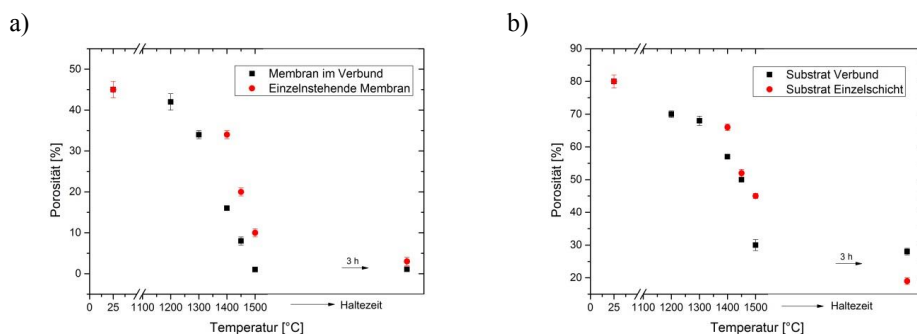


Abbildung 4.36: Vergleich der Porositätsentwicklung von einzelnstehenden Folien und im Verbund gesinterten Schichten während der Sinterung. a) Membran, b) Substrat.

Es fiel auf, dass die Verdichtung der Membranschicht im Verbund mit einem Substrat bei niedrigeren Temperaturen stattfand, als bei einer einzelnstehenden Membranfolie. So konnte bereits bei 1500 °C ohne Haltezeit eine Restporosität der Membranschicht von 1% festgestellt werden. Bei der einzelnstehenden Membran betrug die Porosität bei dieser Temperatur noch 10%. Um eine Restporosität von 3 % zu erreichen, musste die einzelnstehende Membran 3 h bei 1500 °C gehalten werden. Der Grund für die stärkere Verdichtung der Membran im Verbund bei niedrigeren Temperaturen lag im gleichzeitigen Mitschrumpfen der Substratschicht, deren Schrumpfrate und absolute Schrumpfung größer waren als die der Membranschicht. Somit konnte das Substrat zusätzliche Triebkraft zur Verdichtung der Membran liefern. Es zeigte sich ebenfalls, dass die bisher verwendete Sintertemperatur von 1500 °C und die Haltezeit von 3 h höher als nötig waren, um die gewünschte Mikrostruktur

einzustellen. Die Weiterentwicklung des Temperaturprogramms wird in Abschnitt 4.3.5 beschrieben.

Porengröße

Ein Vergleich der Porengröße von einzelnstehenden Membranfolien und im Verbund gesinterten Membranschichten ist in Abbildung 4.37 gezeigt. Der Vergleich wurde zu Beginn der Sinterung bei einer relativen Dichte von jeweils 66% und am Ende bei einer Dichte von 90 bzw. 92% der relativen Dichte durchgeführt.

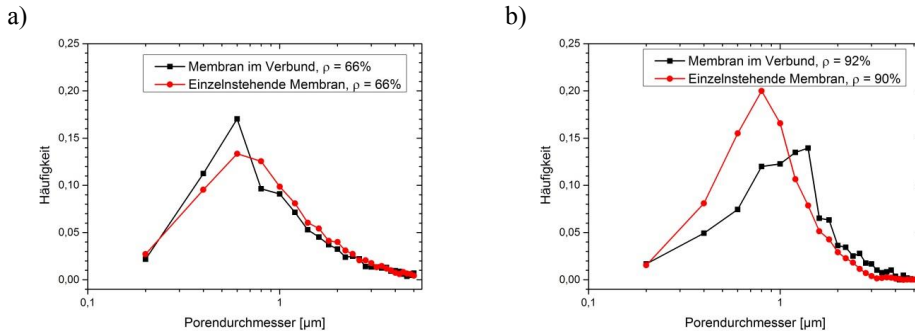


Abbildung 4.37: Vergleich der Porengröße zwischen einzelnstehender Membranfolie und im Verbund gesinterten Membranschicht bei vergleichbaren Dichten.

In beiden Fällen waren Abweichungen der Porengrößenverteilung zwischen einzelnstehender Membran und im Verbund gesinterten Membran zu erkennen, die auf den großen Einfluss des Substrats auf das Schrumpfungsverhalten der Membranschicht im Verbund zurückzuführen sind. Dieser führte zu einer schnelleren Verdichtung der Membran (siehe Abschnitt 4.3.3). Die einzelnstehende Membran hingegen konnte, von der Reibung mit der Unterlage abgesehen, ungehindert sintern. Dadurch konnten keine großen Veränderungen in Verteilung der Porengröße während der Sinterung beobachtet werden.

Ein Vergleich der Porengröße von einzelnstehenden Substratfolien und im Verbund gesinterten Substraten am Beginn und am Ende des jeweiligen Sintervorgangs ist in Abbildung 4.38 gezeigt.

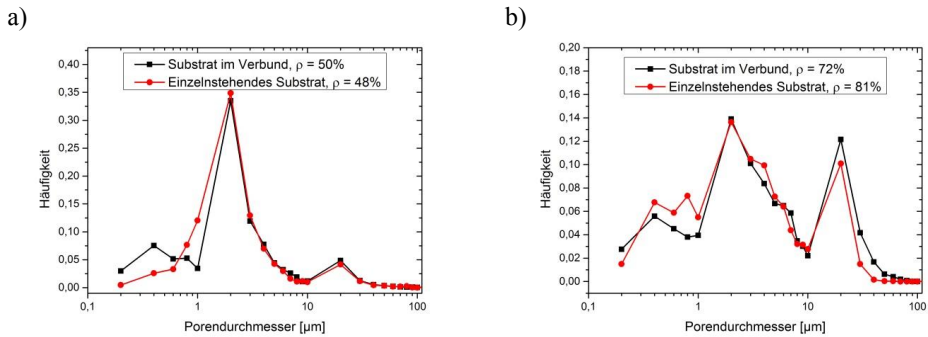


Abbildung 4.38: Vergleich der Porengröße zwischen einzelnstehender Substratfolie und im Verbund gesinterter Substratschicht bei vergleichbaren Dichten.

Im frühen Stadium der Sinterung, bei einer Dichte von 48 bzw. 50% der theoretischen Dichte (Abbildung 4.38 a)), waren bei mittleren (1-10 μm) und großen ($> 10 \mu\text{m}$) Poren keine Abweichungen der Porengröße zu erkennen. Lediglich die kleinen Poren ($< 1 \mu\text{m}$) wiesen eine leichte Abweichung auf. Diese ist allerdings sehr gering, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Porengröße einer Substratschicht im Verbund wie die einer frei gesinterter Substratfolie verhält. Im späteren Verlauf der Sinterung Abbildung 4.38 b) zeigte sich ein ähnlicher Verlauf der Porengrößenverteilung. Die Dichte der verglichenen Substrate unterschied sich um 9 Prozentpunkte. Diese Werte stellten jedoch die Endpunkte der Wärmebehandlung dar und wurden deshalb miteinander verglichen. Aus dem Vergleich der Porengrößen der Substrate lässt sich schlussfolgern, dass die Größe und Verteilung der Poren kaum von einer möglichen mitgesinterter Membranschicht beeinflusst wurden, wie dies z.B. bei der Schichtdicke der Fall war (siehe Abschnitt 4.3.4 Anisotropie).

Porenorientierung

Der Vergleich der Porenorientierungen zwischen einer einzelnstehenden und einer im Verbund gesinterter Membran ist in Abbildung 4.39 gezeigt. Zu Beginn der Analyse, bei einer Dichte von 66% der theoretischen Dichte, waren bei der Membran im Verbund mehr Poren innerhalb der Gießebene ausgerichtet als bei der einzelnstehenden Membran. Der Unterschied betrug etwa 7 Prozentpunkte. Im Verlauf der Sinterung glichen sich die Porenorientierungen an. Der gleiche Effekt war bei den Poren, die senkrecht zur Gießebene orientiert waren, zu beobachten. Nach einem Unterschied von 6 Prozentpunkten bei $\rho = 66\%$ der theoretischen Dichte glichen sich die Anteile der orientierten Poren ebenfalls an.

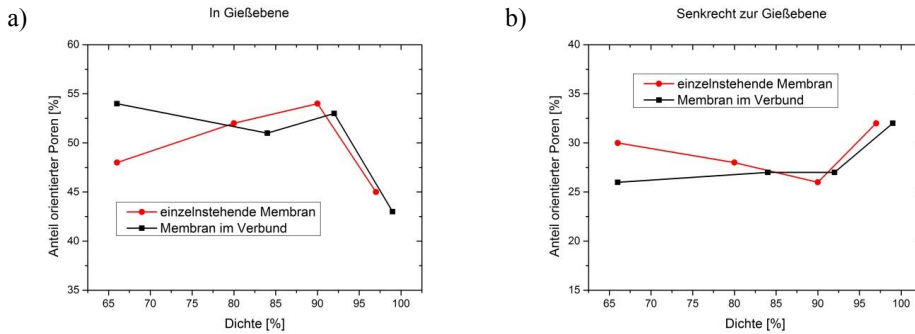


Abbildung 4.39: Vergleich der Porenorientierung zwischen einzelnstehender Membranfolie und im Verbund gesinteter Membranschicht im Laufe der Sinterung. a) Anteil der Poren in Gießebene orientiert, b) Anteil der Poren senkrecht zur Gießebene orientiert.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei niedrigen Dichten ($\rho = 66\%$ der theoretischen Dichte) ein Einfluss des Substrats auf die Orientierung der Poren der Membran im Verbund herrschte. Die durch das Foliengießen eingebrachte Vorzugsorientierung blieb zunächst erhalten. Dies wurde durch den größeren Anteil an Poren in der Gießebene im Vergleich zu den senkrecht zur Gießebene ausgerichteten deutlich. Bei fortschreitender Sinterung erfolgte eine Angleichung der Orientierung der Membranporen an die der einzelnstehenden Folie. Beim Vergleich der Orientierung der Substratporen in Abbildung 4.40 konnte kein signifikanter Einfluss der Membran auf die im Verbund gesinterte Substratschicht festgestellt werden. Der Anteil der in Gießebene orientierten Poren zeigte im Verlauf der Sinterung beim Verbund-Substrat zwar einen Anstieg (Abbildung 4.40 a)), dies kann jedoch auf die leichte Umorientierung von Poren im Übergangsbereich (siehe Abbildung 4.22) zurückgeführt werden. Denn, wie in Abbildung 4.40 b) zu erkennen ist, blieb der Anteil der Poren senkrecht zur Gießebene während der Sinterung konstant.

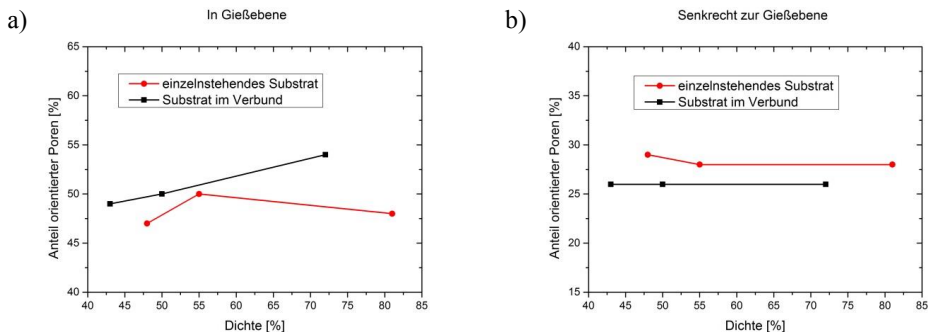


Abbildung 4.40: Vergleich der Porenorientierung zwischen einzelnstehender Substratfolie und im Verbund gesinteter Substratschicht im Laufe der Sinterung. a) Anteil der Poren in Gießebene orientiert, b) Anteil der Poren senkrecht zur Gießebene orientiert.

4.3.5 Optimierung des Temperaturprogramms

Aus den Erkenntnissen über die Mikrostrukturentwicklung von asymmetrischen Schichtverbunden aus LWO konnte das Temperaturprogramm zur Sinterung verbessert werden. Wie in Abbildung 4.30 gezeigt wurde, fand die entscheidende Phase der Membranverdichtung bei einer Temperatur zwischen 1450 °C und 1500 °C statt. In diesem Intervall sank die Membranporosität von 10% auf 1%, was eine ausreichende Dichte für die geforderte Gasundurchlässigkeit bedeutet. Bei asymmetrischen Schichtverbunden war es nicht, wie bei den einzelnstehenden Folien zuvor, nötig bis auf 1500 °C zu heizen, um eine ausreichende Membrandichte zu erreichen.

Aus diesem Grund wurde ein verbessertes Temperaturprogramm entwickelt, bei dem die Sintertemperatur auf 1450 °C abgesenkt wurde. Bei dieser Temperatur herrschten die höchsten Sinterraten in der Membran und im Substrat (siehe Abbildung 4.15). Eine Haltezeit von 3 bzw. 6 h sollte für eine ausreichende Verdichtung der Membran sorgen. In Abbildung 4.41 sind REM-Aufnahmen von asymmetrischen Schichtverbunden gesintert bei 1450 °C für 3 und 6 h gezeigt.

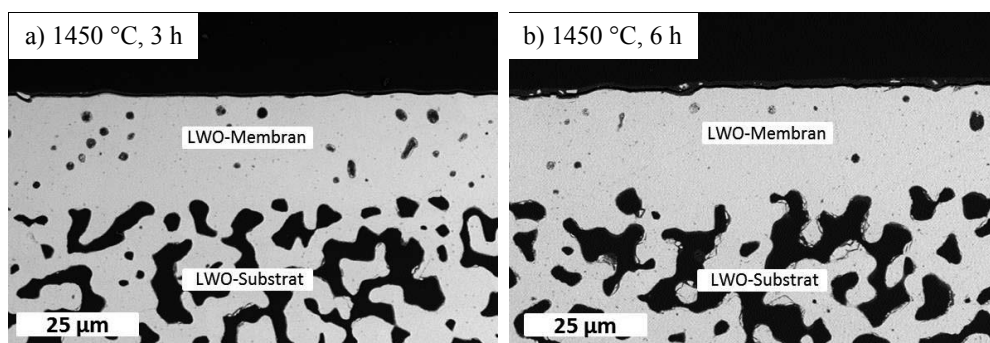


Abbildung 4.41: REM-Aufnahmen von asymmetrischen Schichtverbunden aus LWO gesintert nach dem verbesserten Temperaturprogramm bei 1450 °C für a) 3 h und b) 6 h.

In Tabelle 4.12 sind die Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit von der Haltezeit aufgelistet.

Tabelle 4.12: Eigenschaften der asymmetrischen Schichtverbunde aus LWO gesintert bei 1450°C abhängig von der Haltezeit.

Haltezeit [h]	Porosität Membran [%]	Porosität Substrat [%]	He-Leckrate [mbar l cm ⁻² s ⁻¹]
3	3	33	10 ⁻³
6	2	30	10 ⁻⁵

Die gewünschte Mikrostruktur wurde sowohl nach einer Haltezeit von 3 h als auch nach 6 h erreicht. Bei den Porositäten der Membran- und Substratschichten fielen nur kleine Unterschiede auf. Die He-Leckrate war jedoch nach einer Haltezeit um zwei Größenordnungen besser. Deshalb wurde fortan das nachfolgende Temperaturprogramm verwendet.

$$RT \xrightarrow{1\text{ K/min}} 600\text{ °C} \xrightarrow{3\text{ K/min}} 1450\text{ °C (6 h)}$$

Das Verhalten eines asymmetrischen Schichtverbundes während der Sinterung mit dem verbesserten Temperaturprogramm wurde mit Hilfe des optischen Dilatometers „TOMMI plus“ festgehalten und anschließend analysiert.

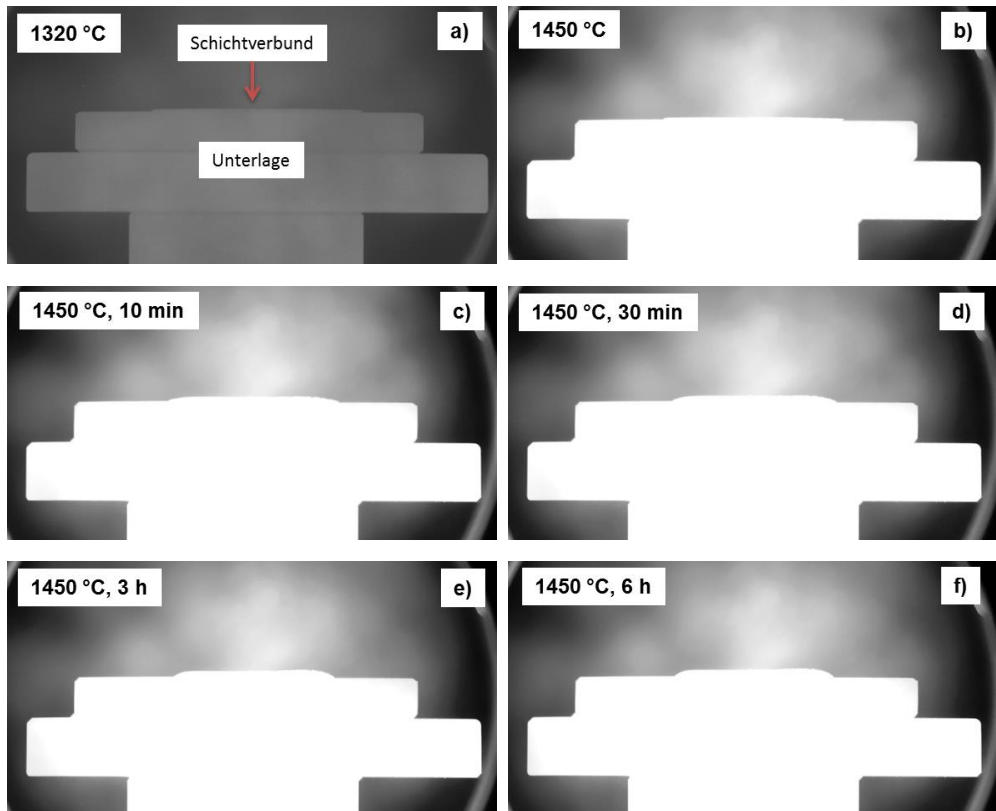


Abbildung 4.42: Bildsequenz eines asymmetrischen Schichtverbunds aus LWO aus dem optischen Dilatometer gesintert nach dem verbesserten Temperaturprogramm. Die untersuchte Probe bestand aus einer LWO-Membran und einem LWO-Substrat. Die Membranschicht zeigt nach oben.

Der Sintervorgang ließ sich ab einer Temperatur von etwa 1300 °C in drei Bereiche einteilen. Zunächst lag der Schichtverbund flach auf der Unterlage auf (a)+b)). Bis zu einer Temperatur von 1450 °C fand eine starke Schrumpfung jedoch keine Verbiegung statt, obwohl die

Differenz der Schrumpfraten sehr stark anstieg (siehe Abbildung 4.25). Die fehlende Verbiegung trotz einer großen Schrumpfratendifferenz kann damit erklärt werden, dass die Membranschicht ebenfalls schrumpfte und aufgrund der niedrigen Viskosität der stärkeren Substratschrumpfung nur wenig Widerstand entgegensetzte. Dies änderte sich im zweiten Bereich (c)+d)), hier setzte die Krümmung des Schichtverbunds in Richtung Substrat ein. In Abschnitt 4.3.3 wird deutlich, dass die Membranschicht eines Schichtverbundes bei einer Temperatur von 1450 °C bereits sehr hoch verdichtet war. Da die Substratschicht weiter schrumpfte, führte die Differenz der Sinterraten zu einer Krümmung des Verbundes. Außerdem ist bei einer Temperatur von 1450 °C die plastische Verformbarkeit des Materials, im Gegensatz zur Raumtemperatur, erhöht. Der Grund hierfür sind Kriechvorgänge, die bei hohen Temperaturen erfolgen können. Im dritten Bereich (e)+f)) änderte sich die Krümmung nicht weiter. Es stellte sich ein Gleichgewicht ein, das aus dem Bestreben des Verbundes sich in Richtung Substrat (hervorgerufen durch die Substratschrumpfung und dem Widerstand der Membran dagegen) zu krümmen und der Schwerkraft, die dagegen wirkte, bestand. Dies führte dazu, dass die weitere Verdichtung der Substratschicht vorwiegend in der Dickenrichtung z stattfand, was in Abbildung 4.28 bzw. Abbildung 4.35 gezeigt wird. Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 4.43 dargestellt.

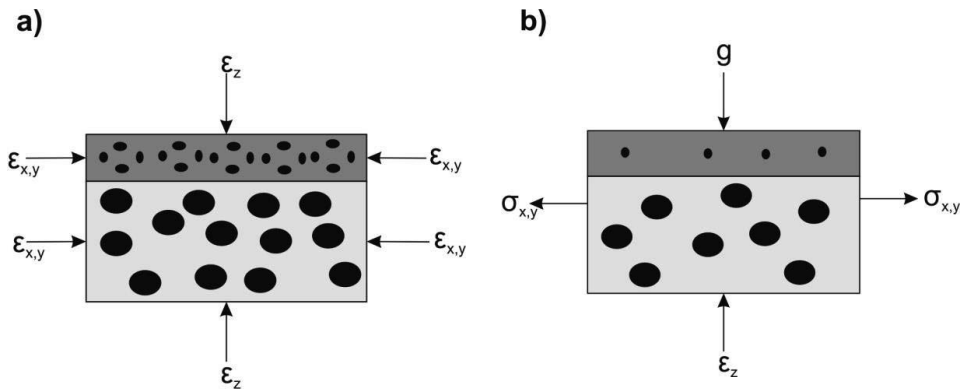


Abbildung 4.43: Schema der Schrumpfung und Verkrümmung eines Schichtverbunds aus LWO.
a) Erster Bereich mit simultaner Schrumpfung von Membran und Substrat. b) Dritter Bereich mit abgeschlossener Membranverdichtung und starker Dickenschrumpfung des Substrats.

In Abbildung 4.44 ist eine Weißlichttopographieaufnahme des in Abbildung 4.42 gezeigten Schichtverbunds dargestellt. Der gesamte Höhenunterschied der Probe betrug etwa 1 mm, was im Vergleich zum ersten untersuchten Schichtverbund (Abbildung 4.27) einer Reduktion um 33% entspricht.

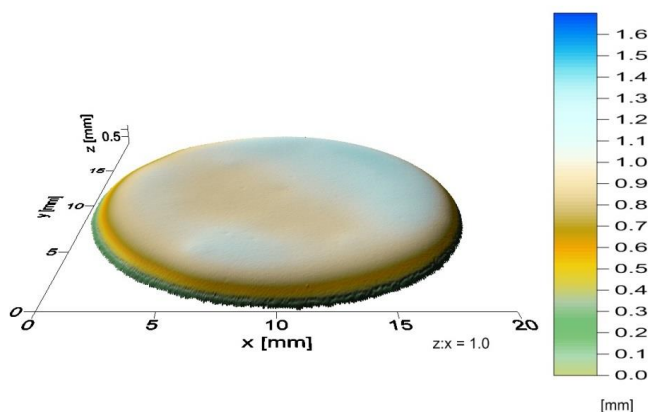


Abbildung 4.44: Topographieaufnahme eines asymmetrischen LWO-Schichtverbunds gesintert bei 1450 °C für 6 h.

Aufgrund einer größeren Wölbung am Rand, wies der mittlere Bereich einen Höhenunterschied von etwa 200 μm – 300 μm auf. Dies entsprach etwa dem Wert, der bereits mit dem alten Temperaturprogramm erreicht wurde.

4.3.6 Erhöhung der Substratdicke

Eine Erhöhung der Substratschichtdicke zur Steigerung der mechanischen Stabilität der asymmetrischen Membranstruktur kann prinzipiell auf drei Wegen erreicht werden. Zunächst einmal könnte die Rakelspaltweite beim Foliengießen erhöht werden. In Abschnitt 4.2.1 wurde jedoch gezeigt, dass die verwendete Rakelspaltweite von 800 μm das Optimum aus verschiedenen Faktoren darstellt. Eine zweite Möglichkeit wäre das sequentielle Foliengießen von mehreren Substratschichten übereinander. Dies ist jedoch auf der in dieser Arbeit verwendeten Mikrofoliengießanlage nicht möglich, da nur Folien mit einer maximalen Dicke von 100 μm übergossen werden können. Der Grund hierfür ist die feststehende Gießeinheit, unter der die Trägerfolie durchgezogen werden muss. Aus diesen Gründen wurde die dritte Möglichkeit, das Laminieren von Folien, gewählt. Der Prozess und die verwendeten Parameter wurden bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Die Dicken der einzelnen Folien und die Kaliberdicke sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Tabelle 4.13: Dicken der laminierten Folien und die Kaliberdicke.

Dicke Verbund [μm]	Dicke Substrat [μm]	Gesamtdicke [μm]	Kaliber [μm]
375	330	705	680

In Abbildung 4.45 ist eine REM-Aufnahme eines sequentiell foliengegossenen und anschließend mit einer weiteren Substratschicht laminierten Schichtverbunds gezeigt. Der Schichtverbund wurde mit dem verbesserten Temperaturprogramm (1450 °C, 6 h) gesintert.

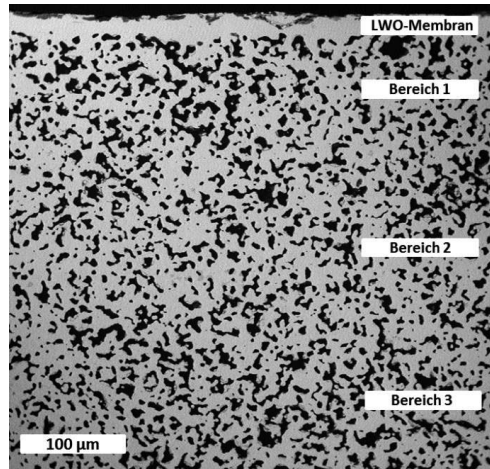


Abbildung 4.45: REM-Aufnahme eines asymmetrischen LWO-Schichtverbunds mit laminierter Substratschicht. Gesintert bei 1450 °C für 6 h.

Die Dicke des Substrats betrug nach der Sinterung 420 µm. Durch den beim laminieren aufgetragenen Druck entstand eine geringe Variation der Porosität über der Substratdicke, die in Tabelle 4.14 zusammengefasst ist.

Tabelle 4.14: Porosität des laminierten Substrats an verschiedenen Positionen.

Position	Unter d. Membran (Bereich 1)	Mitte (Bereich 2)	Rand (Bereich 3)
Porosität [%]	33 ± 1,5	27 ± 1	31 ± 1,5

Im mittleren Bereich war die Porosität um einige Prozentpunkte geringer als am Rand und unter der Membran. In dieser Zone entstand bei der Lamination der Kontakt zwischen den beiden zu verbindenden Substratschichten.

Nach der Sinterung der scheibenförmigen Proben wurden diese auf einen Durchmesser von 15 mm heruntergeschliffen, damit Permeationsmessungen bei den Partnern vom CSIC Valencia durchgeführt werden konnten. In Abbildung 4.46 ist eine Aufnahme einer geschliffenen Probe mit dem Weißlichttopographen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Großteil der Probe, mit einem Höhenunterschied von maximal 40 µm, sehr flach war.

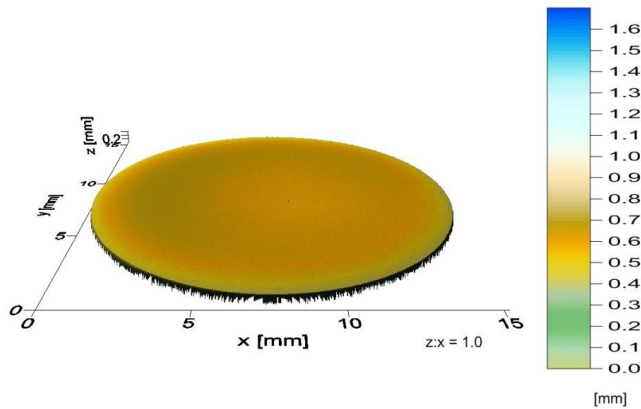


Abbildung 4.46: Topographieaufnahme eines asymmetrischen LWO-Schichtverbunds mit laminierter Substratschicht. Gesintert bei 1450 °C für 6 h.

4.3.7 Fazit

Asymmetrische Membranen aus LWO mit einer Substratschicht ebenfalls aus LWO ließen sich fehlerfrei über das sequentielle Foliengießen herstellen. Sinterversuche ergaben, dass der Verbund eine Krümmung in Richtung des Substrats entwickelte sobald die Membranverdichtung nahezu vollständig abgelaufen war. Die Mikrostrukturentwicklung beider Schichten im Verbund unterschied sich zum Teil zu der der korrespondierenden einzelnstehenden Schichten. Vor allem die Entwicklung der Schichtdicken und die Schrumpfung der Schichtverbunde in x-y-Richtung zeigten einen deutlichen Einfluss der beiden beteiligten Schichten aufeinander. Durch eine Verbesserung des Temperaturprogramms konnte die Verbiegung reduziert werden, indem die Sintertemperatur gesenkt und die Haltezeit angepasst wurde. Dies führte auch zu einer Verbesserung der Substratmikrostruktur. Durch Lamination konnte die Dicke der Substratschichten erhöht werden, um eine größere mechanische Stabilität für Permeationsmessungen zu erzielen. Außerdem wurde die Verbiegung minimiert, da die Substratschicht aufgrund der größeren Dicke eine stärkere Dominanz gegenüber der Membranschicht während der Sinterung aufwies.

4.4 MgO als Substratmaterial

MgO wurde aufgrund seines günstigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und seiner chemischen Kompatibilität zu LWO als artfremdes Substratmaterial ausgewählt (siehe Abschnitt 2.4.3). In [26] wurde versucht auf ein stranggepresstes und bereits vorgesintertes MgO-Substrat eine LWO Schicht über das Siebdruckverfahren aufzudrucken. Die

Verbindung zwischen beiden Werkstoffen war jedoch sehr schlecht und es kam zur Delamination. Im Folgenden wird ein anderer Ansatz gewählt und die Herstellung von MgO-Substraten und asymmetrischen Membranen mit MgO-Substrat über das Foliengießen beschrieben.

4.4.1 Pulvercharakterisierung

Das Ausgangspulver von Sigma Aldrich wurde zunächst bei 1200 °C vorkalzinert und anschließend für 6 h in Ethanol auf einer Rollenbank aufgemahlen. Zur Bestimmung der Pulvereigenschaften wurde eine Partikelgrößenanalyse durchgeführt. Die Analyseergebnisse der Pulvercharakterisierung sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

Tabelle 4.15: Analyseergebnisse für das MgO Pulver im Ausgangszustand und nach einer Kalzinierung bei 1200 °C.

Material	D ₅₀ [μm]	D ₁₀ [μm]	D ₉₀ [μm]
MgO	7,7	4,7	12,2
MgO kalzinert	2,5	0,2	6,3

Zur Analyse der Phasenreinheit des MgO-Pulvers wurde eine XRD-Untersuchung durchgeführt. Abbildung 4.47 zeigt das Röntgendiffraktogramm des MgO-Pulvers, auf dem ausschließlich die für das kubische MgO typischen Reflexe vorhanden sind.

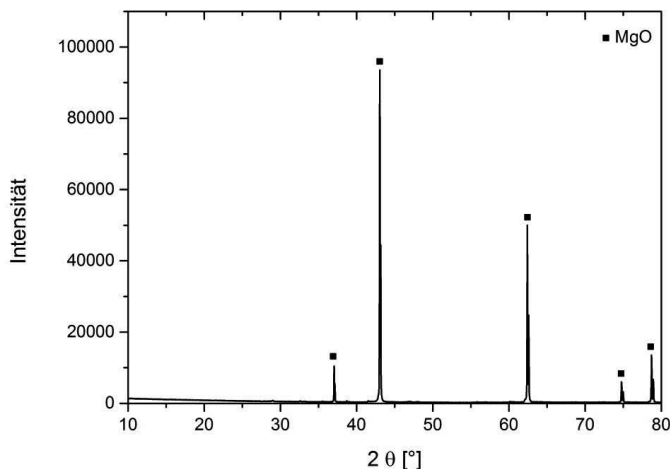


Abbildung 4.47: Röntgendiffraktogramm eines unbehandelten MgO-Pulvers.

Um eventuelle Verunreinigungen identifizieren zu können, wurde eine ICP-OES Analyse des MgO-Pulvers durchgeführt. Diese ergab die in Tabelle 4.16 gezeigte Zusammensetzung. Es

konnten nennenswerte Mengen von Ca und Si als Verunreinigung nachgewiesen werden, die jedoch für die Verwendung als Substratmaterial wenig kritisch sind.

Tabelle 4.16: Verunreinigungen im MgO-Pulver. Angaben in Gew.%.

	Al	Ca	K	Na	P	Si	Zr
MgO geliefert	<0,01	0,49	<0,01	<0,01	<0,01	0,11	<0,01
MgO kalz.	<0,01	0,49	<0,01	<0,01	<0,01	0,12	<0,01

4.4.2 Einzelstehende MgO-Folien

Die ersten Gieß- und Sinterversuche wurden, wie schon bei Substraten aus LWO, an einzelstehenden Folien durchgeführt.

Herstellung

Für die Herstellung der Folien wurde ein geeigneter Schlicker benötigt. Dazu wurde eine Schlickerzusammensetzung von M. Wolf verwendet und geringfügig angepasst. Die genaue verwendete Rezeptur ist in Tabelle 4.17 zusammengefasst.

Tabelle 4.17: Rezeptur zur Herstellung des Schlickers für MgO-Substratfolien.

Chemikalie	Einwaage [g]
MgO (kalziniert bei 1200 °C, gemahlen)	15
Reisstärke	2,25
MEK/Ethanol	8,6
Nousperse FX9086	0,53
PVB-98	1,5
Solusolv S-2075	1,1
PEG 400	0,9

Die verwendeten Gießparameter zur Herstellung einer einzelstehenden MgO-Substratfolie sind in Tabelle 4.18 zu sehen.

Tabelle 4.18: Gießparameter für die Herstellung von einzelstehenden MgO-Substratfolien.

Gießgeschwindigkeit [mm/s]	Rakelspalt [µm]	Luftstrom [m³/h]	Gründicke [µm]	Temperatur
2,5	1000	45	500	Raumtemperatur

Sinterversuche

Um das Sinterverhalten von MgO-Substraten zu beschreiben, wurde eine foliengegossene Einzelschicht mit Hilfe des optischen Dilatometers „TOMMI plus“ untersucht. Hierzu wurden zwei rechteckige Stücke aus der Folie ausgeschnitten und überkreuzt zusammengesteckt (siehe auch [99]). Anschließend wurde die Höhenänderung des Aufbaus aufgezeichnet. Es wurde dasselbe Temperaturprogramm gewählt, wie bei der Untersuchung von einzelnstehenden Folien aus LWO. Die Aufheizrate betrug dabei 5 K/min, die Zieltemperatur war 1500 °C mit einer Haltezeit von 3 h. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 4.48 gezeigt.

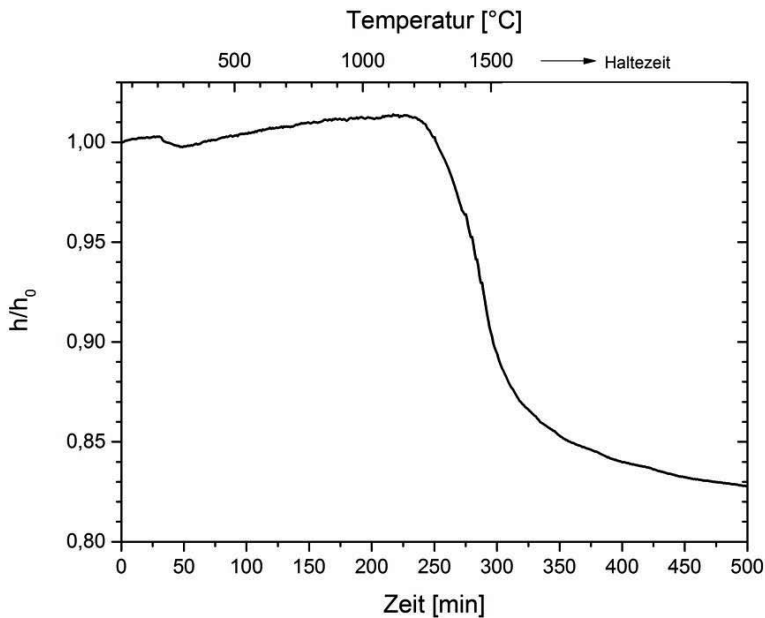


Abbildung 4.48: Schrupfung einer MgO-Substratfolie abhängig von der Temperatur bzw. Zeit. Aufheizrate 5K/min.

Die Schrupfung begann bei einer Temperatur von etwa 1220 °C, die etwas niedriger lag als bei der Substratschicht aus kommerziellem LWO-Pulver (1270 °C). Die Gesamtschrumpfung betrug 17% nach 3 h bei 1500 °C, was eine gute Kompatibilität mit einer Membranschicht aus Festkörperreaktionspulver vermuten lässt, bei der die Schrupfung mit 17% gleich groß ausfiel. Aus der Dimensionsänderung der Probe während des Abkühlvorgangs konnte ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\alpha = 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermittelt werden. Dieser unterscheidet sich nur geringfügig von dem für LWO ($\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Da die Schrupfungsraten der einzelnen Schichten im späteren Schichtverbund entscheidend für die Verbiegung des Schichtverbundes sind (siehe Abschnitt 2.6.2), wurde aus der Sinterkurve in Abbildung 4.48 der Verlauf der Schrupfungsrate bestimmt. Dieser ist in

Abbildung 4.49 dargestellt. Die maximale Schrumpfrate war betragsmäßig mit $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ deutlich geringer als die eines LWO-Substrats ($4,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Sie lag damit näher an der Schrumpfrate der Membranschicht aus Festkörperreaktionspulver, die $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ betrug. Deshalb war eine geringere Verbiegung des resultierenden Schichtverbunds zu erwarten.

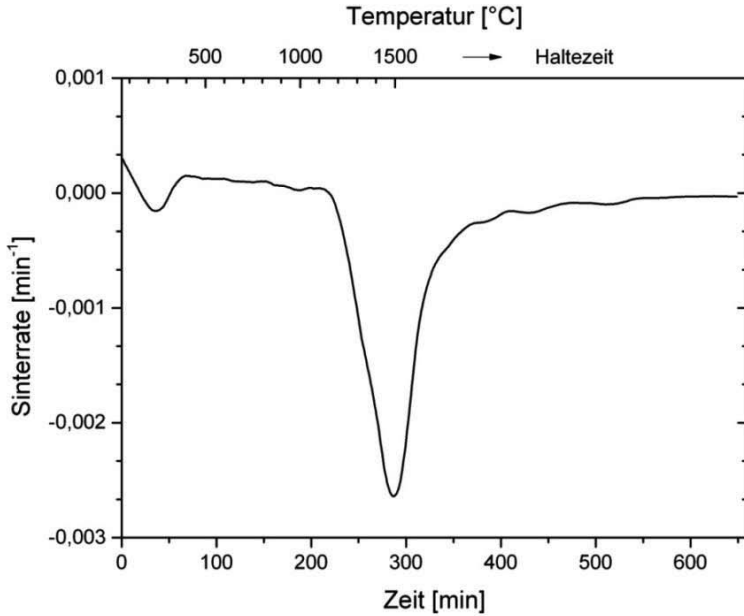


Abbildung 4.49: Schrumpfraten einer einzelnstehenden MgO-Substratfolie abhängig von der Temperatur bzw. Zeit.

Mikrostruktur

Die Mikrostrukturcharakterisierung des MgO-Substrats stand nicht im Fokus dieser Arbeit und fällt deshalb nicht so ausführlich aus, wie im Fall des LWO. Abbildung 4.50 zeigt eine REM-Aufnahme eines einzelnstehenden MgO-Substrats im Querschliff.

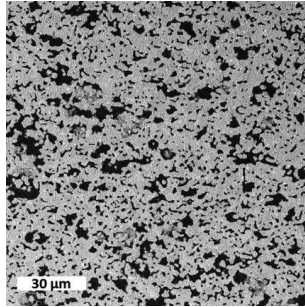


Abbildung 4.50: REM-Aufnahme eines MgO-Substrats gesintert bei 1500 °C für 3 h.

Die Porosität betrug etwa 25%. Für die Anwendung als Substratschicht in einer asymmetrischen Membran wäre dieser Wert wahrscheinlich zu niedrig, da kein optimaler Gastransport gewährleistet werden könnte. Eine ausführlichere Mikrostrukturanalyse wurde an im Verbund mit einer LWO-Membran gesinterten MgO-Substraten durchgeführt.

4.4.3 Stabilitätsanalyse

Zur ersten Untersuchung der Stabilität von MgO unter reduzierenden Bedingungen wurde eine bei 1500°C für 3 h gesinterte Probe am IEK-1 ausgelagert. Dafür wurde eine 4% H₂/ Ar-Atmosphäre mit 2,5 Vol.% H₂O gewählt. Die Auslagerung erfolgte bei 800 °C für 24 h. Vor der Auslagerung wurde eine XRD Untersuchung am „Bruker D4 Endeavor“ durchgeführt. Die Reflexe zeigten MgO, das in der NaCl-Struktur vorlag, als einzige Phase. Nach der Auslagerung unter den oben genannten Bedingungen, war keine Veränderung des MgO erkennbar. Das zugehörige Röntgendiffraktogramm, das mit denselben Parametern wie vor der Auslagerung aufgenommen wurde, bestätigte dies. Es traten außer den MgO-typischen Reflexen keine Anzeichen für die Bildung weiterer Phasen auf.

Anwendungsnahe Bedingungen

Zur Untersuchung der Stabilität von MgO unter anwendungsnahe Bedingungen wurden Auslagerungsversuche, wie in Abschnitt 3.2.7 beschrieben, am IEK-2 durchgeführt. In Abbildung 4.51 sind die Röntgendiffraktogramme von gesinterten MgO-Proben, die in Synthesegasatmosphäre ausgelagert wurden, gezeigt. Zum Vergleich ist auch das Röntgendiffraktogramm einer nicht ausgelagerten MgO-Referenzprobe eingezeichnet.

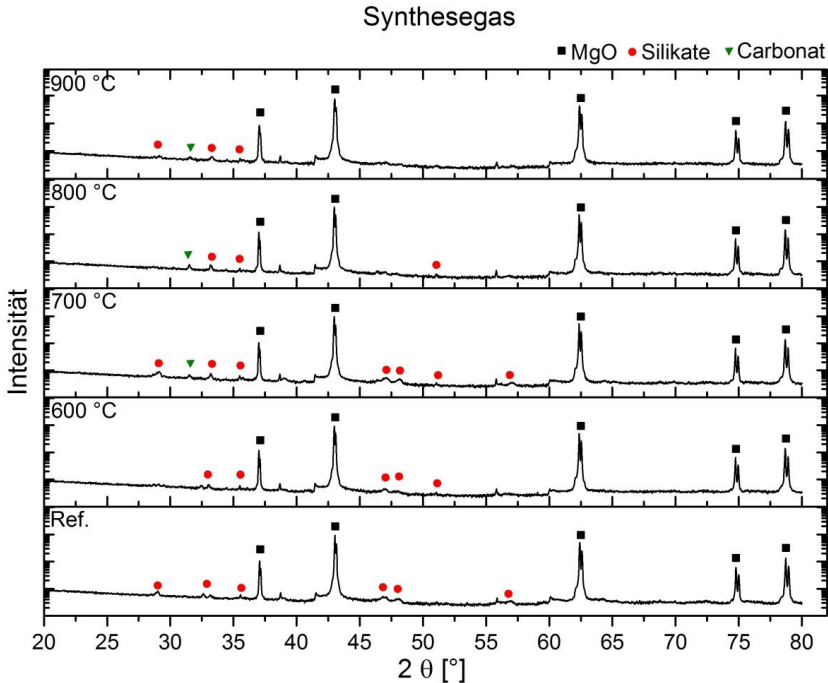


Abbildung 4.51: Röntgendiffraktogramme von gesintertem MgO, ausgelagert in Synthesegas-Atmosphäre für 72 h bei unterschiedlichen Temperaturen.

Neben den zu MgO gehörenden sehr scharfen Reflexen sind eine Reihe weiterer sehr kleiner Reflexe zu erkennen. Die nicht markierten bei 38°, 42°, 56° und 60° sind auf Messartefakte zurückzuführen, die von der Röntgenröhre stammen bzw. auf die zu den Reflexen gehörenden K_{β} -Linien zurückzuführen sind. Da die Menge der Nebenphasen an der Nachweisgrenze für XRD lag, konnte nicht eindeutig gezeigt werden um welche Phase oder Phasen es sich genau handelte. Die mit den roten Kreisen markierten Reflexe stammen höchstwahrscheinlich von Silikatverbindungen mit Mg und Ca. Diese Vermutung wird durch die chemische Analyse des Pulvers in Tabelle 4.16 unterstützt, bei der Ca und Si als Verunreinigungen festgestellt wurden.

Bei der Auslagerung erschien bei 700 °C ein weiterer Reflex bei einem Beugungswinkel von etwa 32°. Dieser war auf die Bildung von Carbonaten aus Mg und Ca zurückzuführen. Die gefundenen Mengen lagen jedoch an der Nachweisgrenze der XRD-Methode. Es wurden keine signifikanten Reaktionen bei der Auslagerung für 72 h festgestellt.

Abbildung 4.52 zeigt die Röntgendiffraktogramme von gesintertem MgO, das in Retentat-Atmosphäre (siehe Tabelle 3.4) ausgelagert wurde.

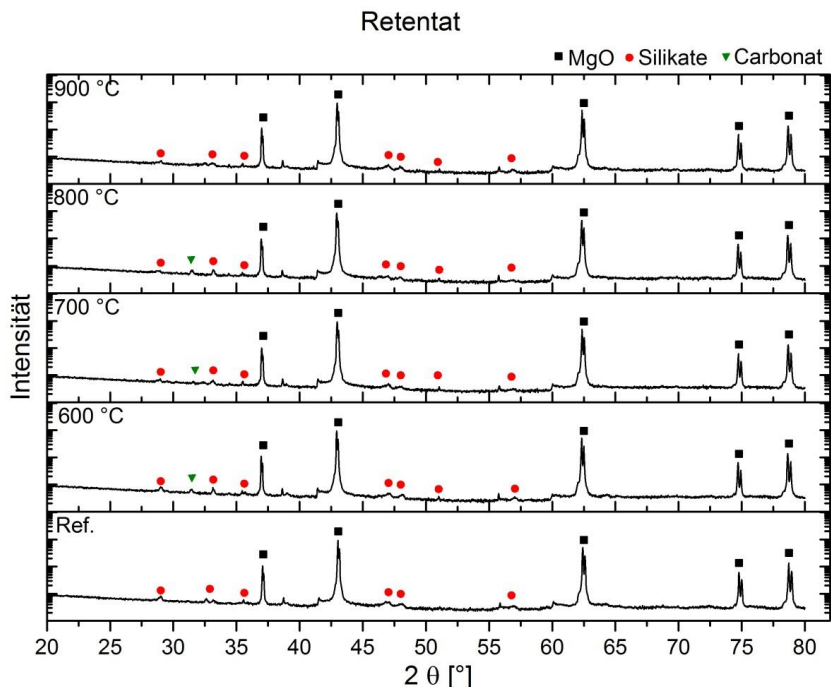


Abbildung 4.52: Röntgendiffraktogramme von gesintertem MgO, ausgelagert in Retentat-Atmosphäre für 72 h bei unterschiedlichen Temperaturen.

Es waren die gleichen Reflexe zu finden, wie auch schon in Abbildung 4.51. Einzelne Reflexe von Silikaten und Carbonaten lagen hier ebenfalls an der Nachweisgrenze, sodass in der Retentatmosphäre in 72 h ebenfalls keine signifikanten Reaktionen abgelaufen sind. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass MgO unter den gewählten anwendungsnahen Bedingungen im Reaktorein- und Ausgang eine hohe Stabilität aufweist und damit in Zukunft für eine Verwendung als Substratmaterial geeignet ist.

4.4.4 Asymmetrische LWO-Membranen mit MgO-Substrat

Schichtherstellung

Die Herstellung asymmetrischer Membranen mit MgO-Substrat erfolgte analog zu der in Abschnitt 4.3.1 erläuterten. Für die Membranschicht wurde der Schlicker, dessen Zusammensetzung in Tabelle 4.8 beschrieben wird, verwendet. Die Substratschicht entsprach dem Schlicker in Tabelle 4.17. Die Gießparameter und die resultierenden Schichtdicken sind in Tabelle 4.19 zusammengefasst.

Tabelle 4.19: Gießparameter und Schichtdicken asymmetrischer Schichtverbunde aus LWO-Membran und MgO-Substrat.

	Material	Herstell- methode	Rakel- spalt [μm]	Gieß- geschwin- digkeit [mm/s]	Trocken- zeit [h]	Grün- dicke [μm]	End- dicke [μm]
Membran	LWO	SSR	100	5	3	25	20
Substrat	MgO	-	1000	2,5	12	500	390
Gesamt	LWO/ MgO	-	-	-	15	525	410

Mikrostruktur

Die Entwicklung des MgO-Substrats erfolgte parallel zu der Entwicklung der asymmetrischen Membran-Substrat-Verbunde aus LWO. Daher wurde das neue Temperaturprogramm aus Abschnitt 4.3.5 ebenfalls für die Sinterung von asymmetrischen Membranen mit MgO-Substrat verwendet. Anschließend wurde die Mikrostruktur untersucht.

In Abbildung 4.53 ist eine REM-Aufnahme eines Querschliffs bestehend aus einer LWO-Membranschicht und einer MgO-Substratschicht zu sehen. Die Sinterung erfolgte bei 1450 °C für 6 h. Die Porosität des Substrats betrug etwa 28% (optisch bestimmt), die in Zukunft z.B. durch eine Erhöhung des Reisstärkegehalts im Schlicker erhöht werden muss. Unterhalb der Grenzfläche zwischen Membran und Substrat sind Ausscheidungen, die im REM-Bild hell erscheinen, zu erkennen. Diese traten ausschließlich in der Nähe der Grenzfläche in einer Tiefe von maximal etwa 60 μm innerhalb der Substratschicht auf.

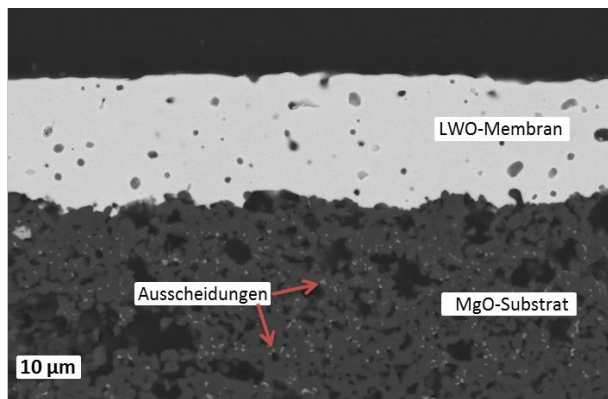


Abbildung 4.53: Querschliff einer asymmetrischen LWO-Membran mit Substratschicht aus MgO.

Der Bereich unterhalb der Grenzfläche, in dem die Ausscheidungen zu finden waren, wurde detaillierter im Transmissionselektronenmikroskop am Ernst Ruska Zentrum untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.54 a) gezeigt.

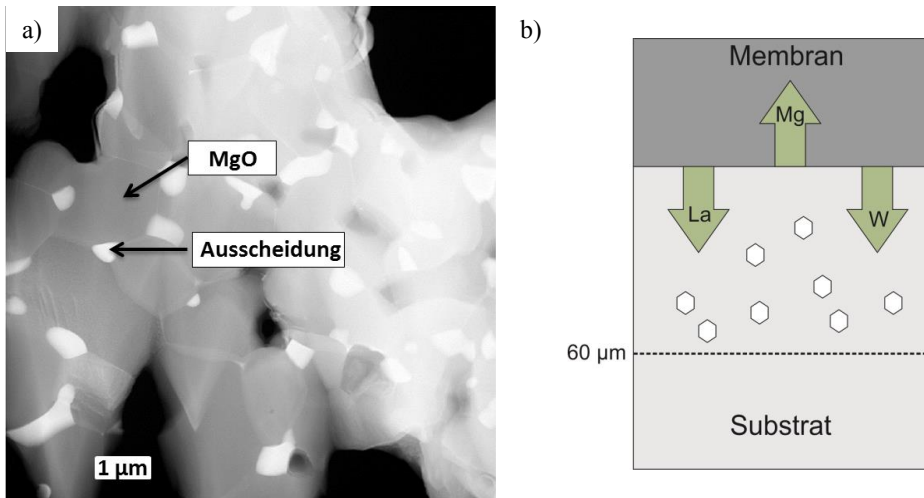


Abbildung 4.54: a) TEM-Aufnahme des MgO-Substrats nahe der Grenzfläche zur LWO-Membran.
b) Schematische Darstellung der Interdiffusion und Nebenphasenbildung.

Die Ausscheidungen der hellen Nebenphase sind sehr gut als einzelne Körner erkennbar. Eine EDX-Analyse wurde angewandt, um deren Zusammensetzung zu bestimmen. Dabei stellte sich heraus, dass La, Si, Ca und P neben Mg enthalten waren, jedoch kein W. Während das La aus der Membranschicht stammte, blieben für Si, und Ca nur Verunreinigungen des MgO als mögliche Quelle. Beide Elemente wurden im Ausgangspulver in geringer Konzentration nachgewiesen (Tabelle 4.16). Der Phosphor stammte vermutlich aus dem verwendeten Dispergiermittel „Nuosperse FX 9086“. Die Diffusion des La von der Membranschicht in das MgO-Substrat erklärte auch das Auftreten der Nebenphase nahe der Grenzfläche. Da das La nur eine begrenzte Zeit zur Diffusion während der Wärmebehandlung hatte, bildete sich die Phase in einem engen Bereich nahe der Grenzfläche. Im MgO-Substrat war ebenfalls W zu finden. Dieses war nicht gleichmäßig verteilt, sondern befand sich innerhalb einzelner Körner oder möglicherweise an den Korngrenzen. Weitere Körner bestanden aus reinem MgO. La war ausschließlich in der hellen Nebenphase zu finden. In der Membranschicht konnte mittels EDX Mg nachgewiesen werden. Durch eine Diffusion des Mg in die Membranschicht erfolgte eine ungewollte Dotierung des LWO. Mg wurde bereits in der Arbeit von J. Seeger als Dotierelement für LWO getestet [26]. Dabei wurde eine leichte Verringerung der Leitfähigkeit durch die Zugabe von 1 mol% Mg zu LWO festgestellt, jedoch keine Bildung weiterer Phasen. Die Interdiffusion und Nebenphasenbildung wird in Abbildung 4.54 b) veranschaulicht.

Porengröße und Porenorientierung

Die Porengröße und Porenorientierung der im Verbund gesinterten MgO-Substratschicht ist in Abbildung 4.55 a) bzw. b) gezeigt. Die Porengrößenverteilung war bimodal und das erste

Maximum lag mit einem Anteil von ca. 30% bei 2 μm (Abbildung 4.55 a)), was in etwa dem D_{50} -Wert des Ausgangspulvers entsprach. Die Verteilung besaß ein weiteres Maximum bei 20 μm , welches jedoch mit ca. 2% Anteil deutlich kleiner war. Der Anteil der Poren, die größer als 10 μm waren, war mit etwa 2% deutlich geringer als beim LWO-Substrat (Abschnitt 4.3.3), bei dem er 13% betrug. Für einen ausreichenden Gastransport innerhalb der Substratschicht wäre ein Porennetzwerk mit großen Poren vorteilhaft. Dieses Problem könnte mit einer Erhöhung des Porenformergehalts im MgO-Schlicker gelöst werden. Die Porenorientierung, die in Abbildung 4.55 b) dargestellt ist, zeigte ein ähnliches Bild wie bei der Substratschicht aus LWO. Die Hälfte der Poren war in der Gießebene orientiert, während jeweils ca. ein Viertel senkrecht zur Gießebene bzw. im Übergangsbereich ausgerichtet war. Dies spiegelt, wie bereits in den Abschnitten 4.2.4 und 4.3.3, den Einfluss der Herstellungsmethode auf die Entwicklung der Mikrostruktur wider.

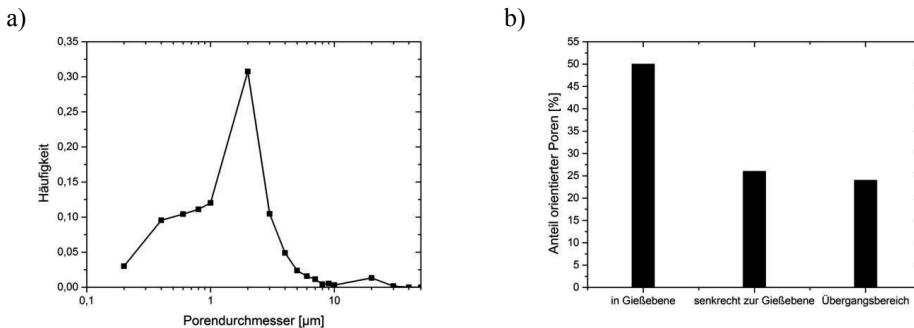


Abbildung 4.55: a) Porengrößenverteilung, b) Porenorientierung einer MgO-Substratschicht gesintert im Verbund mit einer LWO-Membranschicht bei 1450 °C für 6 h.

4.4.5 Fazit

MgO ist als Trägermaterial für dünne Membranen aus LWO sehr gut geeignet. Es ist nach bisherigem Kenntnisstand bei Auslagerungen für 72 h unter anwendungsnahen Bedingungen stabil. Bei der Herstellung von Schichtverbunden über das sequentielle Foliengießen entstand eine sehr gute Verbindung zwischen beiden Schichten. Durch Interdiffusion wurde eine La-haltige Nebenphase innerhalb der MgO-Schicht nahe der Grenzfläche zum LWO gebildet. Diese Nebenphase ist jedoch nach aktuellem Kenntnisstand unbedenklich. Durch die Diffusion von Mg in die Membranschicht kam es zu einer ungewollten Dotierung des LWO. Es handelte sich zwar um geringe Mengen Mg, eine poröse Zwischenschicht aus LWO könnte das Eindringen von Mg in die Membran jedoch verhindern. Die Porosität und der Anteil an Poren mit einer Größe von über 10 μm waren noch zu niedrig, um einen ausreichenden Gastransport zu gewährleisten. Dies kann jedoch in Zukunft durch eine Verbesserung der Pulvervorbehandlung und Schlickerzusammensetzung behoben werden.

4.5 Asymmetrische LWO-Membranen mit Substituierung

Zur Steigerung der Leitfähigkeit und somit auch des Wasserstoffflusses des LWO wurden Mo und Re als vielversprechendste Substitutionselemente identifiziert (siehe Abschnitt 2.4.1 und [26]). Die Herstellung der substituierten LWO-Pulver erfolgte über die modifizierte Pechini Synthese und wurde in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Anschließend wurden Membranschlicker mit der in Tabelle 4.20 gezeigten Zusammensetzung hergestellt. Der Feststoffgehalt betrug 30 Vol.%.

Tabelle 4.20: Rezeptur zur Herstellung des Schlickers für substituierte LWO-Membranfolien.

Chemikalie	Einwaage [g]
Substituiertes LWO-Pulver (Pechini)	10
MEK/Ethanol	3,2
Nuosperse FX9086	0,15
PVB-98	0,6
Solusolv S-2075	0,3
PEG 400	0,3

Auf die getrockneten Membranfolien wurden, wie bereits in den Abschnitten 4.3.1 bzw. 4.4.4 beschrieben, LWO- und MgO-Substrate aufgebracht.

4.5.1 Schichtverbunde mit LWO-Substrat

Zunächst wurden die Schichtverbunde, bestehend aus einer substituierten LWO-Membranschicht und einer LWO-Substratschicht über das sequentielle Foliengießen hergestellt. In Tabelle 4.21 sind die Gießparameter und die resultierenden Schichtdicken zusammengefasst.

Tabelle 4.21: Gießparameter und Schichtdicken von asymmetrischen Schichtverbunden aus substituierten LWO-Membranen und einem LWO-Substrat.

	Pulver	Rakelspalt [μm]	Gieß- geschwindigkeit [mm/s]	Trockenzeit [h]	Gründicke [μm]	End- dicke [μm]
Membran 1	LWO-Mo20	80	5	3	25	20
Membran 2	LWO-Re20	80	5	3	25	20
Substrat	LWO	800	2,5	12	330	210

Anschließend wurden scheibenförmige Proben nach dem in Abschnitt 4.3.5 entwickelten Temperaturprogramm bei 1450 °C für 6 h gesintert.

Membran mit Mo-Substituierung (LWO-Mo20)

Zur Beurteilung der Phasenzusammensetzung wurde die Membranschicht aus LWO-Mo20 nach der Sinterung mittels XRD untersucht. Das Röntgendiffraktogramm zeigte ein einphasiges LWO. In Abbildung 4.56 sind Ausschnitte des Diffraktogramms im Winkelbereich von 25-35° und 40-50° dargestellt. Auf diese Weise lassen sich die Details am besten erkennen. An den intensivsten Reflexen bei 27,5°, 32° und 45,5° sind Nebenreflexe zu erkennen. Diese sind darauf zurückzuführen, dass die XRD-Messung an einer dünnen Membranschicht mit darunterliegendem Substrat durchgeführt wurde. Dabei kam es zu einer Überlagerung der Reflexe beider Schichten. Aufgrund der Mo-Substituierung und der damit verbundenen Vergrößerung der Elementarzelle des Membranmaterials [104], erfuhr der Reflex eine Verschiebung im Diffraktogramm in Richtung kleinerer Winkel. Dadurch kam es im Diffraktogramm zur Bildung von Nebenreflexen.

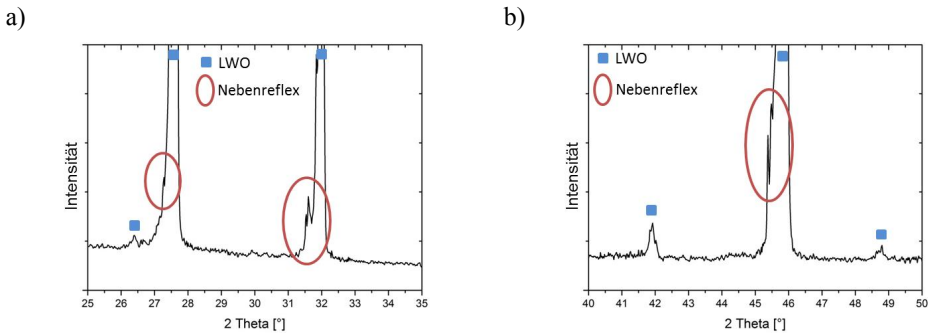


Abbildung 4.56: Ausschnitte aus dem Röntgendiffraktogramm einer bei 1450°C für 6 h gesinterten Mo-substituierten Membranschicht (Verbund mit LWO-Substrat). a) Winkelbereich 25°-35°, b) Winkelbereich 40°-50°.

Im Gegensatz zum Ausgangspulver (siehe Abschnitt 4.1.3) waren keine von La_2O_3 stammenden Reflexe erkennbar. Dies bedeutet, dass das restliche La_2O_3 reagierte und somit die endgültige Ausbildung der LWO-Phase erst während der Sinterung stattfand. Diese Beobachtung wurde ebenfalls in [104] gemacht, wo LWO, substituiert mit unterschiedlichen Mengen Mo, untersucht wurde. Dort wurde beschrieben, dass eine Temperatur von 1300 °C nötig war, um La_2O_3 -Spuren zu entfernen. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass kein Mo durch Sublimation verloren ging.

Anhand von REM-Aufnahmen und EDX-Analysen wurde die Diffusion der beteiligten Elemente und eine mögliche Bildung weiterer Phasen untersucht. Bei der Membranschicht mit Mo-Substituierung auf einem reinen LWO-Substrat konnten in REM-Aufnahmen geringe Mengen einer Zweitphase nachgewiesen werden. Diese ist in Abbildung 4.57 a) mit einem Pfeil markiert. EDX-Untersuchungen zeigten, dass dieser Bereich ausschließlich La und W enthielt.

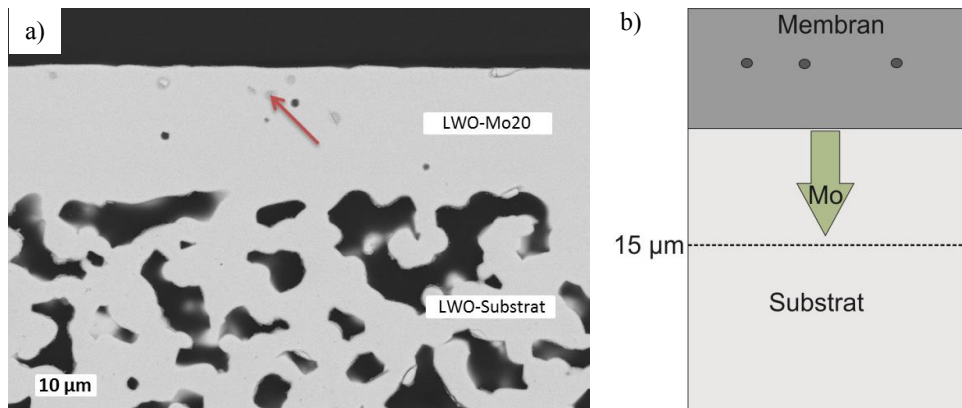


Abbildung 4.57: REM-Aufnahme eines Querschliffs eines asymmetrischen Verbundes bestehend aus einer Mo-substituierten LWO-Membran und einem reinen LWO-Substrat. b) Schematische Darstellung der Diffusionswege und der Fremdphasenbildung.

Es handelte sich wahrscheinlich um die bekannte $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ -Phase [26] [48]. EDX-Punktmessungen zeigten, dass das Mo aus der Membran bis in etwa 15 µm Tiefe in das Substrat hineindiffundierte. Durch die Diffusion des Mo kam es zu einer Veränderung der Zusammensetzung innerhalb der Membranschicht, sodass vermutlich der Einphasigkeitsbereich des LWO (siehe Abbildung 2.7) verlassen wurde. Ein W-Überschuss führte dann zur Bildung des $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$. Die Untersuchungen von J. Seeger [26] zeigten, dass $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ in geringen Mengen in LWO-Membranen toleriert werden konnte. Es ist außerdem allgemein zu beachten, dass sich durch Diffusion die Anfangskonzentration von Mo in der Membranschicht verringert. Dies kann die positive Auswirkung der Substituierung auf die Leitfähigkeit reduzieren.

Membran mit Re-Substituierung (LWO-Re20)

Die gesinterte Membranschicht aus LWO-Re20 wurde ebenfalls zunächst mittels XRD untersucht. Das Röntgendiffraktogramm der bei 1450°C für 6 h gesinterten Membranschicht (Abbildung 4.58) zeigte eine Vielzahl verschiedener Reflexe. Diese konnten den beiden Nebenphasen La_2O_3 und $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ zugeordnet werden.

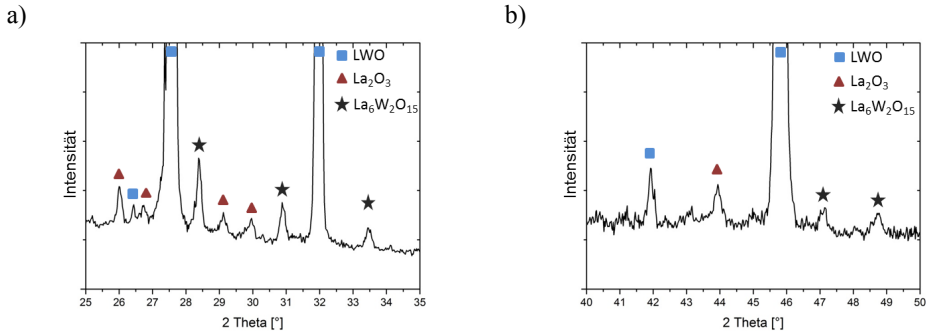


Abbildung 4.58: Ausschnitte aus dem Röntgendiffraktogramm einer bei 1450°C für 6 h gesinterten Re-substituierten Membranschicht (Verbund mit LWO-Substrat). a) Winkelbereich 25°-35°, b) Winkelbereich 40°-50°.

Im Vergleich zum Ausgangspulver (Abbildung 4.7) wies die gesinterte Schicht neue Reflexe auf. Leichte Änderungen in der Zusammensetzung, hervorgerufen durch die Diffusion von Re, führten höchstwahrscheinlich zur Bildung der Nebenphasen. Der sehr enge Einphasigkeitsbereich (vgl. Abschnitt 4.1.3, La/W-Verhältnis zwischen 5,2 und 5,3) wurde dadurch schnell verlassen und es kam zu einer Entmischung des Materials.

Die Beschreibung der Diffusion und Fremdphasenbildung in der LWO-Re20 Membran gestaltete sich schwieriger als bei der Membran aus LWO-Mo20, denn es konnte in EDX-Spektren der Membranschicht kein Re nachgewiesen werden. Ein EDX-Spektrum, das innerhalb der Membranschicht (siehe Position von Pfeil 2 in Abbildung 4.60) aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4.59 gezeigt.

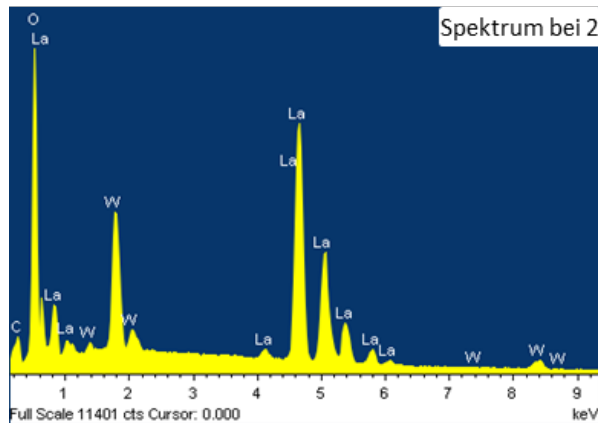


Abbildung 4.59: EDX-Spektrum innerhalb der Re-substituierten Membranschicht. Aufnahme an Position 2 in Abbildung 4.60.

Für das Fehlen des Re gibt es zwei mögliche Erklärungen. Die erste ist die Ähnlichkeit der Anregungsenergien von W und Re. Diese sind mit 1,835 keV für die W M_{β} -Linie und 1,8425 keV für die Re M_{α} -Linie mit der EDX-Methode nicht auflösbar. Jedoch konnten auch mit einer Erhöhung der Beschleunigungsspannung im REM keine Re-Linien im EDX-Spektrum bei höheren Energien gefunden werden. Die zweite mögliche Erklärung ist eine zu geringe Konzentration des Re in der Membranschicht, hervorgerufen durch eine Diffusion in die Substratschicht und die Sublimation von Teilen des Re aus der Membranschicht. In der Literatur wurde das Phänomen der Sublimation für Re in unterschiedlichen Zusammenhängen beschrieben [105] [106]. Die Membranschicht war mit ca. 20 μm im Vergleich zu den in vorherigen Arbeiten untersuchten sehr dünn. Dies ist möglicherweise der Grund dafür, dass in [26], wo 900 μm dicke Vollmaterialmembranen verwendet wurden, kein Re-Verlust auffällig war.

Ein weiteres EDX-Spektrum, das in Abbildung 4.60 mit Pfeil 1 markiert ist, zeigte neben den im XRD nachgewiesenen, eine weitere Fremdphase, die La, W, Ca, Ba und P enthielt. Das Einbringen von Ca und Ba kann nur durch eine Kontamination während des Herstellungsprozesses erklärt werden und ist nicht auf eine der beteiligten Chemikalien zurückzuführen. Pfeil 3 markiert einen Bereich, in dem reines LWO vorlag.

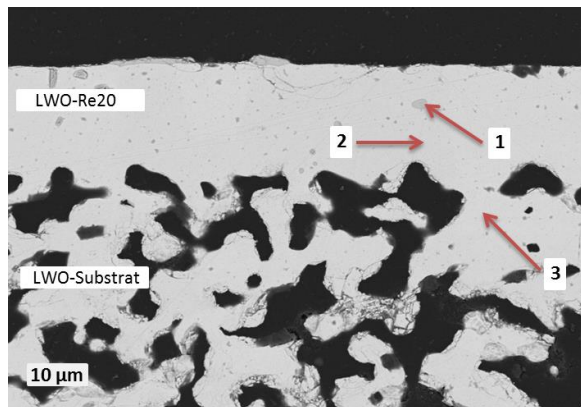


Abbildung 4.60: REM-Aufnahme eines Querschliffs eines asymmetrischen Verbundes bestehend aus einer Re-substituierten LWO-Membran und einem reinen LWO-Substrat.

Aufgrund der Diffusion, einer möglichen Re-Sublimation sowie einer damit zusammenhängenden Entmischung des Membranmaterials scheint Re als Substitutionselement für asymmetrische Membranen aus LWO ungeeignet zu sein.

4.5.2 Schichtverbunde mit MgO-Substrat

Nachfolgend werden die Schichtverbunde, bestehend aus einer substituierten LWO-Membranschicht und einem MgO-Substrat betrachtet. In Tabelle 4.22 sind die Gießparameter und die resultierenden Schichtdicken zusammengefasst.

Tabelle 4.22: Gießparameter und Schichtdicken von asymmetrischen Schichtverbunden aus einer substituierten LWO-Membran und einem MgO-Substrat.

	Material	Rakelspalt [μm]	Gieß- geschwindigkeit [mm/s]	Trockenzeit [h]	Gründicke [μm]	End- dicke [μm]
Membran 1	LWO-Mo20	80	5	3	25	20
Membran 2	LWO-Re20	80	5	3	25	20
Substrat	MgO	1000	2,5	12	500	390

Die scheibenförmigen Proben wurden anschließend bei 1450 °C für 6 h gesintert und untersucht.

Membran mit Mo-Substituierung (LWO-Mo20)

Der Querschliff einer asymmetrischen LWO-Mo20 Membran mit MgO-Substrat ist in Abbildung 4.61 a) gezeigt. Die Sinterung erfolgte bei den oben genannten Bedingungen. Innerhalb der Membranschicht ist eine nadel- oder plattenförmige Nebenphase zu erkennen, die mit den Pfeilen 1 und 2 markiert ist. EDX-Untersuchungen zeigten, dass die Verbindung La, W, Mo und aus dem Substrat eindiffundiertes Mg und Ca enthielt. Ca war als Verunreinigung im MgO-Ausgangspulver enthalten (Abschnitt 4.4.1). Es entstand eine Vielzahl von Rissen, die wahrscheinlich mit der Bildung der Nebenphase zusammenhängen.

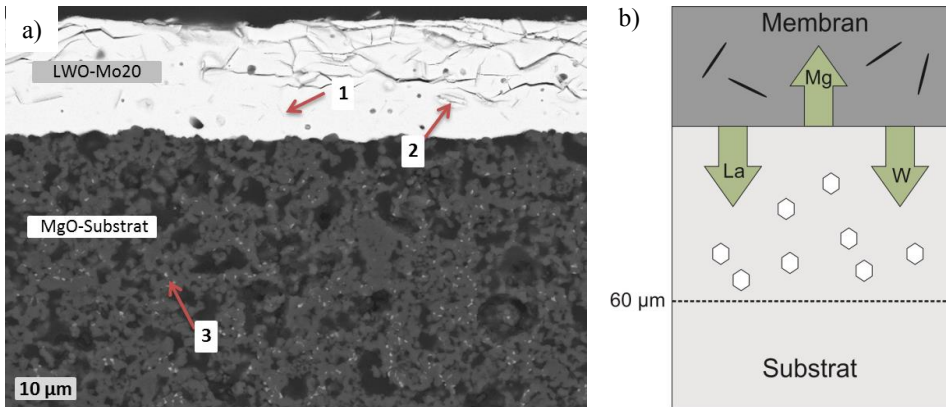


Abbildung 4.61: a) REM-Aufnahme eines Querschliffs eines asymmetrischen Verbundes bestehend aus einer Mo-substituierten LWO-Membran und einem MgO-Substrat. b) Schematische Darstellung der Diffusionswege und der Fremdphasenbildung.

In der Substratschicht konnten die bereits beschriebenen „hellen“ Ausscheidungen (siehe Abschnitt 4.4.4) bis zu einer Tiefe von etwa 60 μm nachgewiesen werden. Darin war ausschließlich aus der Membranschicht eindiffundiertes La zu finden. Die Verteilung des W war ungleichmäßig, wie bereits in Abschnitt 4.4.4 beschrieben. Mo wurde im Substrat nicht detektiert. Wahrscheinlich war die Diffusion von Mo in MgO so langsam, dass die

Konzentration im Substrat nur sehr gering war. Eine andere Erklärung ist, dass das Mo verstärkt in der Nebenphase innerhalb der Membran (Pfeile 1 und 2) gebunden war. Zur Verdeutlichung ist ein Schema der Diffusion und Nebenphasenbildung in Abbildung 4.61 b) gezeigt.

Membran mit Re-Substituierung (LWO-Re20)

In Abbildung 4.62 a) ist der Querschliff einer asymmetrischen LWO-Re20 Membran mit einem MgO-Substrat zu sehen. Nach der Sinterung bei 1450 °C für 6 h war die Membran vollständig zerstört. Sie bestand aus zwei unterschiedlichen Bereichen, die in Abbildung 4.62 mit den Pfeilen 1 und 2 markiert sind. Bereich 1 war auf dem REM-Bild dunkler und enthielt La, W, Mg und Ca. Re konnte aus den in Abschnitt 4.5.1 genannten Gründen nicht detektiert werden. Der Bereich erschien inhomogen zusammengesetzt und enthielt wahrscheinlich La_2O_3 , was zur Zerstörung der Membran durch die Bildung von $\text{La}(\text{OH})_3$ nach dem Kontakt mit Luft führte. Der hellere Bereich 2 bestand ebenfalls aus La, W und Ca. Es war jedoch kein Mg enthalten. Außerdem war der W-Gehalt höher als in Bereich 1. Den REM-Bildern nach zu urteilen, handelte es sich um eine homogene feste Phase. Aufgrund der starken Interdiffusion der beteiligten Elemente kam es zu einer Veränderung der Elementkonzentration innerhalb der Membran. Deshalb wurde der Einphasigkeitsbereich des LWO-Re20 verlassen und die Bildung von freiem La_2O_3 wurde begünstigt. Da die Probe sich nach der Sinterung in Umgebungsluft befand, konnte das La_2O_3 mit der Luftfeuchtigkeit zu $\text{La}(\text{OH})_3$ reagieren. Bei der Bildung von $\text{La}(\text{OH})_3$ fand eine starke Volumenexpansion statt, die zur Zerstörung der Membranschicht führte (siehe auch [26]).

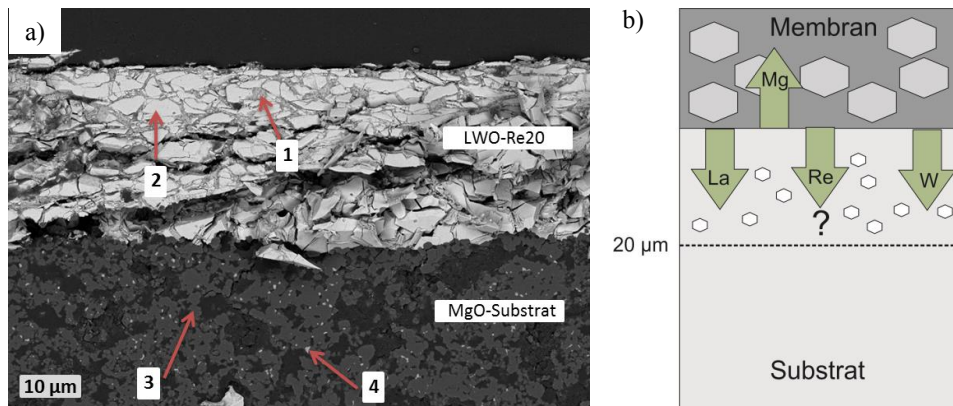


Abbildung 4.62: a) REM-Aufnahme eines Querschliffs eines asymmetrischen Verbundes bestehend aus einer Re-substituierten LWO-Membran und einem MgO-Substrat. b) Schematische Darstellung der Diffusionswege und der Fremdphasenbildung.

Im MgO-Substrat wurden wieder die bekannten hellen Ausscheidungen (Pfeil 4) gefunden. Diese waren allerdings nur bis zu einer Tiefe von 20 µm im Substrat vorhanden. In den

beiden zuvor beschriebenen LWO-MgO-Schichtsystemen (Abschnitte 4.4.4 und 4.5.1) betrug die Tiefe, in der die Ausscheidungen zu finden waren, bis zu 60 μm . Dies deutet darauf hin, dass weniger La in das MgO diffundierte, bzw. dass das La aufgrund der beschriebenen Reaktionen in der Membran stärker gebunden war. Eine schematische Zusammenfassung der Diffusion und Phasenbildung ist in Abbildung 4.62 b) gegeben.

4.5.3 Fazit

Asymmetrische Membranen aus substituiertem LWO mit LWO- und MgO-Substratschichten konnten erfolgreich über das sequentielle Foliengießen hergestellt werden. Im Hinblick auf die Pulverherstellung und Fremdphasenbildung während des Herstellprozesses eignet sich vor allem Mo zum Einsatz als Substituierungselement für LWO bei der Verwendung eines LWO-Substrats. Es kam in den untersuchten Proben zur Bildung von geringen Mengen $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$, die sich durch eine Optimierung bei der Pulverherstellung möglicherweise ganz vermeiden ließe. Die Verwendung von Re führte zu einer komplexeren Mikrostruktur, da sich mehrere Nebenphasen bildeten. Deren Bildung scheint nicht oder nur sehr schwer vermeidbar zu sein, was schon in [26] beschrieben wurde. Bei der Verwendung eines MgO-Substrats kam es zur Bildung unterschiedlicher Nebenphasen und zur Rissbildung, bzw. Zerstörung der Membranschichten mit beiden Substitutionselementen.

Eine Lösung könnte evtl. eine Zwischenschicht aus reinem, porösem LWO als Puffer darstellen. Sie könnte die Gasversorgung für die Membran sicherstellen, einen direkten Kontakt zwischen Membran und MgO-Substrat jedoch verhindern.

4.6 Wasserstofffluss

Die Wasserstoffpermeationsmessungen an asymmetrischen Membranen aus LWO wurden, wie in Abschnitt 3.2.8 beschrieben, am Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) in Valencia, Spanien durchgeführt. Es wurde der Messaufbau aus Abbildung 3.5 verwendet.

Zur Oberflächenaktivierung der Proben mit einem Katalysator wurde die Membranseite mit einer porösen Pt-Schicht versehen, die über das Siebdruckverfahren aufgetragen wurde. Die Substratseite wurde mit einer wässrigen Lösung von Pt-acac (Acetylacetonat) infiltriert. Ein Glaslot und Gold kamen als Dichtungsmaterialien zum Einsatz.

Zunächst sollte der Wasserstofffluss an asymmetrischen LWO-Membranen mit LWO-Substrat, deren Herstellung in Abschnitt 4.3.1 beschrieben wurde, gemessen werden. Die Sprödigkeit der Proben verursachte jedoch große Probleme bei der Dichtung und der Oberflächenaktivierung. Einige Proben gingen beim Aufbringen der Last, die zum Dichten nötig ist, zu Bruch. Andere wurden beim Siebdruck oder bei der Katalysatorinfiltration beschädigt. Lediglich eine Membran konnte erfolgreich in die Messapparatur eingebaut und ihr Wasserstofffluss gemessen werden. Das Messergebnis ist in Abbildung 4.63 gezeigt. Um den Effekt der Wasseraufspaltung auf der Sweepseite der Membran zu minimieren, wurde die

Messung bis zu einer Temperatur von 775 °C durchgeführt. Bis zu dieser Temperatur ist die Protonendiffusion der dominante Transportmechanismus im LWO (siehe Abschnitt 2.3.3). In Konfiguration 3 und 4 zeigte der Wasserstofffluss das von dicken Vollmaterialmembranen bekannte Verhalten. So war der Wasserstofffluss höher, als nur die Sweepseite befeuchtet wurde. Dies wurde bei der Vollmaterialmembran damit erklärt, dass der Sauerstoffpartialdruckgradient in Konfiguration 4 höher war als in Konfiguration 3 und somit die Wasseraufspaltung begünstigt wurde. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es auch bei geringeren Temperaturen zu einer Wasseraufspaltung auf der Sweepseite gekommen ist, obwohl die Protonendiffusion der dominante Transportmechanismus war. Eine sehr geringe Sauerstoffionenleitfähigkeit reichte bereits für die Wasseraufspaltung aus.

Die Interpretation der Messung in Konfiguration 2 ist deutlich schwerer. Der hohe Wasserstofffluss konnte bei Vollmaterialmembranen [26] [46] bisher nicht beobachtet werden. Der Vergleich ist schwierig, da die bisherigen Messungen an Vollmaterialmembranen erst ab Temperaturen von 750 °C durchgeführt wurden und die hier gezeigte Messung bei 775 °C aufhört. Zur genauen Erklärung des Verhaltens in Konfiguration 2 bedarf es weiterer Messungen, um z.B. eine Beschädigung der Membran ausschließen zu können.

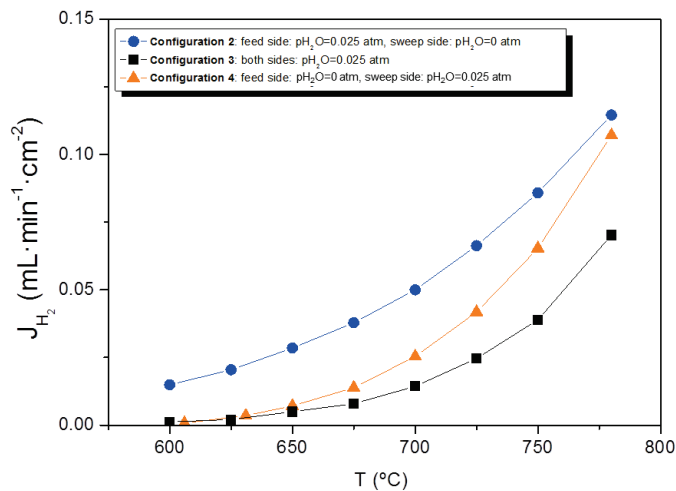


Abbildung 4.63: Wasserstofffluss für eine asymmetrische LWO-Membran mit LWO-Substrat. Membrandicke ca. 15 µm, Substratdicke ca. 210 µm.

Ein Vergleich des Wasserstoffflusses zwischen der asymmetrischen und der Vollmaterialmembran ist in Abbildung 4.64 gezeigt. Dieser lag bei der asymmetrischen Membran zwar deutlich höher (etwa Faktor 4), jedoch nicht 60-fach, wie aus der Wagnergleichung (siehe Abschnitt 2.2.3) zu erwarten war.

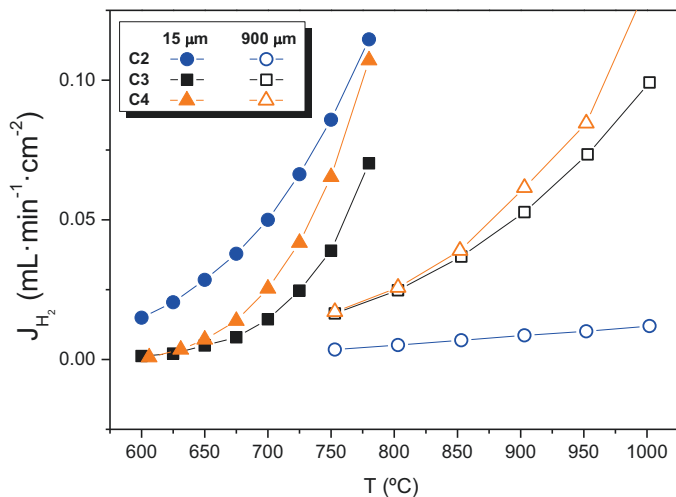


Abbildung 4.64: Vergleich der Wasserstoffflüsse einer 15 µm dicken asymmetrischen LWO-Membran mit einer 900 µm dicken Vollmaterialmembran ebenfalls aus LWO.

Das bedeutet, dass der Wasserstofffluss nicht durch den Transport durch die Membran begrenzt wurde, sondern andere Limitierungen vorherrschen mussten. Diese könnten z.B. durch eine nicht ausreichende Katalysatorinfiltration in das Substrat oder eine zu geringe Substratporosität hervorgerufen worden sein. In Abbildung 4.65 ist eine REM-Aufnahme einer asymmetrischen LWO-Membran nach der Pt-Infiltration gezeigt (Aufgenommen am Instituto de Tecnología Química, Valencia). Es ist zu erkennen, dass nahezu keine Pt-Partikel in der Substratschicht vorhanden waren, was die nicht ausreichende Infiltration bestätigt.

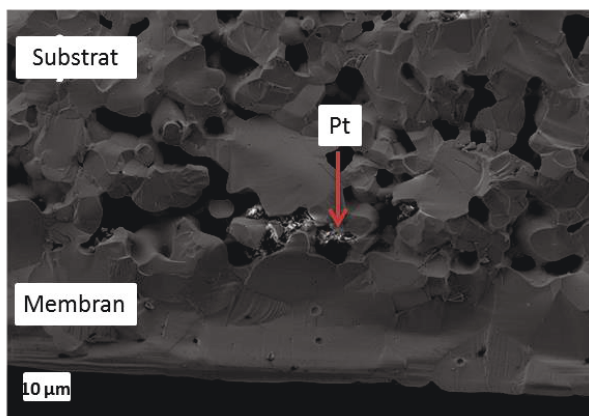


Abbildung 4.65: REM-Aufnahme einer asymmetrischen LWO-Membran nach der Pt-Infiltration.

Asymmetrische Membranen mit einer optimierten Mikrostruktur, wie in den Abschnitten 4.3.5 und 4.3.6 beschrieben, konnten jedoch noch nicht gemessen werden. Bei asymmetrischen LWO-Membranen mit einem dickeren laminierten LWO-Substrat (Herstellung siehe Abschnitt 4.3.6) verlief die Dichtung mit dem Glaslot zwar zufriedenstellend. Die Infiltration des Substrats mit dem Katalysatormaterial war jedoch nicht erfolgreich, sodass keine Wasserstoffflussmessungen an diesen Proben durchgeführt werden konnten.

Zusammenfassend bleibt zu sagen, dass erste Permeationsmessungen eine Steigerung des Wasserstoffflusses durch die Verwendung einer asymmetrischen Membran zeigen konnten. Diese fiel jedoch geringer aus als durch die Wagnergleichung zu erwarten war. Der Grund dafür war wahrscheinlich die nicht optimale Mikrostruktur der verwendeten Probe in Verbindung mit einer nicht ausreichenden Infiltration des Katalysatormaterials. Bisher war jedoch keine Wasserstoffflussmessung an einem verbesserten Schichtsystem möglich, um die Flusswerte weiter zu erhöhen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, geträgerte protonenleitende Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung herzustellen. Die Reduktion der Schichtdicke ist, neben der Werkstoffentwicklung, ein wichtiges Mittel zur Steigerung des Wasserstoffflusses durch die Membran. Das verwendete Material war $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ (LWO), welches ein sehr vielversprechender Kandidat für mögliche Membrananwendungen zur Abtrennung von H_2 aus Gasgemischen ist. Es weist eine Protonen-Elektronen-Mischleitfähigkeit auf und ist unter möglichen Anwendungsbedingungen, z.B. in einem Membranreaktor für die Wasser-Gas-Shiftreaktion ab einer Temperatur von 900 °C, stabil.

Als Herstellungsverfahren wurde das Foliengießen gewählt, das als industrielles Verfahren etabliert ist. Da die angestrebte Membrandicke von etwa 15-50 µm keine ausreichende mechanische Stabilität bietet, wurde ein asymmetrischer Aufbau der Membran gewählt. Das bedeutet, dass die dünne dichte Membranschicht von einer dickeren porösen Trägerschicht mechanisch gestützt wird. Die Trägerschicht bestand ebenfalls aus LWO. Alternativ wurde zusätzlich MgO als artfremdes Material untersucht. Bei der Herstellung wurden die beiden Schichten sequentiell übereinander gegossen, sodass ein fester Verbund entstand.

Für die beiden Schichten wurden unterschiedliche Ausgangspulver verwendet. Als Membranpulver kam zunächst ein über Festkörperreaktion aus La_2O_3 und WO_3 synthetisiertes LWO zum Einsatz, dessen Reinheit sehr hoch war. Zur Steigerung des Wasserstoffflusses wurden mit Mo und Re zwei Substitutionselemente ausgewählt. Die Herstellung des substituierten LWO-Membranpulvers erfolgte über eine nasschemische Route modifiziert nach Pechini. Als Substratpulver wurde ein über Sprühpyrolyse hergestelltes LWO-Pulver verwendet, das kommerziell erhältlich war, weil hierfür größere Mengen benötigt wurden als für die Membranschicht und die Reinheit nur eine untergeordnete Rolle spielte. Das MgO-Substratpulver war ebenfalls kommerziell verfügbar.

Zunächst wurden die gewählten Pulver ausführlich untersucht. Dazu wurden die Partikelgrößenverteilungen und spezifischen Oberflächen bestimmt. Eine Analyse der Partikelmorphologie erfolgte anhand von REM-Bildern. Die Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung konnte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bzw. ICP-OES ermittelt werden. Das LWO-Festkörperreaktionspulver konnte einphasig hergestellt werden. Die kommerziellen LWO- bzw. MgO-Substratpulver enthielten geringe Mengen an Verunreinigungen. Beim nasschemisch hergestellten Pulver stellte sich heraus, dass die volle Phasenausbildung nach der Herstellung bei 900 °C noch nicht erreicht wurde. Dazu waren höhere Temperaturen, wie sie bei der Sinterung auftreten, notwendig.

Nachdem geeignete Schlicker entwickelt wurden, konnten einzelnstehende Folien erfolgreich über das Foliengießen hergestellt werden. Um eine ausreichende Substratporosität zu erreichen, wurde dem Substratschlicker Reisstärke als Porenbildner hinzugefügt. Das Sprühpyrolysepulver besaß im Ausgangszustand eine sehr große spezifische Oberfläche und

musste deshalb in einem Vorbehandlungsschritt kalziniert werden. Für die weiteren Untersuchungen wurde zunächst eine Vorkalziniertemperatur von 1100 °C gewählt. An Substrat- und Membranfolien wurden Sinterversuche zur Bestimmung der Schrumpfung und der Schrumpfungsraten durchgeführt. Dazu wurden Streifen aus den Folien geschnitten, zu Zylindern gerollt und die Formänderung während des Sintervorgangs mit einem optischen Dilatometer aufgezeichnet. Es fiel auf, dass die Substratschicht eine größere Gesamtschrumpfung und auch eine größere Schrumpfrate aufwies. Die Entwicklung der Mikrostruktur und der Schichtdicken während der Sinterung wurde anhand von Querschliffen bei unterschiedlichen Temperaturen analysiert. Es wurde festgestellt, dass in der Membranfolie eine Anisotropie in der Schrumpfung zwischen der Dickenrichtung und der Gießebene bestand. Die Mikrostrukturparameter wie Porosität, Porengröße, Porenform und Porenorientierung wurden charakterisiert, um die Einflüsse der Herstellung und Wärmebehandlung auf die Ausbildung der Mikrostruktur besser zu verstehen. Die Ergebnisse bildeten die Grundlage für die Herstellung von asymmetrischen Membran-Substrat-Verbunden.

Asymmetrische Membranen wurden erfolgreich über das sequentielle Foliengießen hergestellt. Für die einzelnen Schichten wurden die vorher entwickelten Schlicker verwendet. Sinterversuche dienten zur Analyse der Krümmung und der Schrumpfung der Schichtverbunde. Die Schichtverbunde krümmten sich, aufgrund der höheren Schrumpfrate, in Richtung des Substrats. Dieser Effekt bildete sich primär aus, nachdem die Membranschicht eine hohe Dichte erreichte. Die Schrumpfung der Membran- und Substratschichten konnte anhand der Schichtdicken analysiert werden. Es wurden Unterschiede zum Verhalten der einzelnstehenden Schichten festgestellt, die auf gegenseitige Einflüsse beider Schichten während der Sinterung im Verbund zurückzuführen waren. Dies wurde beim Vergleich der Mikrostrukturen ebenfalls deutlich. Zur Verminderung der Krümmung und Optimierung der Mikrostruktur wurde ein verbessertes Temperaturprogramm zur Sinterung der asymmetrischen Membranen entwickelt. Eine zusätzliche Weiterentwicklung stellte die Erhöhung der Substratdicke mit Hilfe der Lamination dar. Dadurch konnte die mechanische Stabilität erhöht und die Verkrümmung des Verbunds reduziert werden.

MgO wurde als artfremdes Substratmaterial ausgewählt, da es kompatibel zu LWO ist und durch seinen deutlich niedrigeren Preis wirtschaftliche Vorteile bietet. Zunächst wurden, wie bereits beim LWO, einzelnstehende Schichten über das Foliengießen hergestellt und das Sinterverhalten untersucht. Es stellte sich heraus, dass auch die Schrumpfung und Schrumpfungsraten eine gute Kompatibilität zu LWO aufwiesen. Stabilitätsuntersuchungen des MgO unter anwendungsnahen Bedingungen für 72 h, die denen in einem Membranreaktor entsprachen, zeigten, dass MgO stabil war. Die Herstellung asymmetrischer LWO-Membranen mit einem MgO-Substrat erfolgte ebenfalls über das sequentielle Foliengießen. Nach der Sinterung fiel auf, dass sich im Substrat eine Zweitphase in der Nähe der

Grenzfläche zur Membran bildete. Diese enthielt La aus der Membranschicht. Bisher konnten keine negativen Auswirkungen dieser Phase gezeigt werden. Die Diffusion von Mg aus dem Substrat in die Membran führte zu einer ungewollten Dotierung des Membranmaterials, beeinflusste jedoch nicht die Stabilität des LWO.

Die Substitution von W im LWO durch Re und Mo führt zu einer Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit und somit auch zu einer Erhöhung des Wasserstoffflusses um das 10- bzw. 7-fache. Die substituierten LWO-Pulver aus der nasschemischen Synthese wurden mit Kalzinierungs- und Mahlschritten soweit in ihren Eigenschaften angepasst, dass Foliengießschlicker daraus hergestellt werden konnten. Als Substratmaterialien kamen reines LWO und MgO zum Einsatz. Das beste Ergebnis hinsichtlich der Mikrostruktur und der Kompatibilität beider Schichten zeigte die Kombination aus Mo-substituiertem LWO mit einem LWO-Substrat. Bei der Verwendung von MgO als Substratmaterial wurden verschiedene Nebenphasen gebildet, die zu Beschädigungen und zur vollständigen Zerstörung der Membranschichten führten.

Bei den Messungen der Wasserstoffpermeation traten verschiedene Probleme hinsichtlich der Dichtung der Proben im Messaufbau und der Oberflächenaktivierung mit Hilfe eines Katalysatormaterials auf. Viele Proben gingen bei Dichtungs- und Infiltrationsversuchen zu Bruch. Der Wasserstofffluss konnte jedoch an einer Probe erfolgreich gemessen werden. Er wies einen niedrigeren Wert auf, als durch die Wagnergleichung zu erwarten wäre. Das bedeutet, dass nicht der Protonentransport durch die Membran, sondern andere Effekte limitierend wirkten. Dies war vermutlich Grenzflächenreaktionen, die durch die schlechte Infiltration des Katalysators in der Substratschicht nicht verbessert werden konnten.

In Zukunft sollten reproduzierbare Messungen des Wasserstoffflusses an asymmetrischen Membranen aus LWO durchgeführt werden, um die auftretenden Phänomene vollständig beschreiben zu können. Dazu wären z.B. unterschiedliche Membrandicken und Substratmikrostrukturen notwendig. Dafür muss aber zunächst die Oberflächenaktivierung der Membranen optimiert werden. Ein eigener H_2 -Permeationsmessstand befindet sich am IEK-1 bereits im Aufbau. Zur weiteren Steigerung des Wasserstoffflusses sollte Mo als Substitutionselement für LWO-Membranen verwendet werden. Es zeigte in Verbindung mit einem LWO-Substrat eine gute Mikrostruktur und eine hohe Phasenreinheit. Die Verwendung von MgO sollte weiterentwickelt werden. Da es allerdings vor allem in Verbindung mit substituierten LWO-Membranen zu einer Vielzahl an Reaktionen und zu Zerstörung der Membranschichten kommt, muss eine poröse Zwischenschicht z.B. aus reinem LWO eingebracht werden, um den direkten Kontakt zwischen substituiertem LWO und MgO zu verhindern. Schließlich sollte eine Hochskalierung der Membranen durchgeführt werden, um größere Flächen für den Einsatz in Membranreaktoren bereitstellen zu können.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Léon (Ed.), *Hydrogen Technology - Mobile and Portable Applications*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [2] T. Norby, „Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects“, *Solid State Ionics* 125, p. 1–11, 1999.
- [3] T. Trost, S. Horn, M. Jentsch und M. Sterner, „Erneuerbares Methan: Analyse der CO₂-Potenziale für Power-to-Gas Anlagen in Deutschland“, *Z Energiewirtschaft*, pp. 173-190, 2012.
- [4] K.-D. Kreuer, „Proton Conductivity: Materials and Applications“, *Chem. Mater.* 8, pp. 610-641, 1996.
- [5] M.-L. Fontaine, T. Norby, Y. Larring, T. Grande und R. Bredesen, *Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors*, Membrane Science and Technology, Volume 13, Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [6] T. Yajima und H. Iwahara, „CaZrO₃-type hydrogen and steam sensors: trial fabrication and their characteristics“, *Sensors and Actuators B*, 5, pp. 145-147, 1991.
- [7] H. Taherparvar, J. A. Kilner, R. T. Baker und M. Sahibzada, „Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs“, *Solid State Ionics* 162– 163, p. 297– 303, 2003.
- [8] S. Yamaguchi, S. Yamamoto, T. Shishido, M. Omori und A. Okubo, „Performance of fuel cells based on thin proton conducting oxide electrolyte and hydrogen-permeable metal film anode“, *Journal of Power Sources* 129, pp. 4-6, 2004.
- [9] N. Maffei, L. Pelletier, J. Charland und A. McFarlan, „An intermediate temperature direct ammonia fuel cell using a proton conducting electrolyte“, *Journal of Power Sources* 140, p. 264–267, 2005.
- [10] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida und N. Maeda, „Proton Conduction in Sintered Oxides and its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production“, *Solid State Ionics* 3/4, pp. 359-363, 1981.
- [11] T. Lee, S. Dorris und U. Balachandran, „Thin film preparation and hydrogen pumping characteristics of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-d}“, *Solid State Ionics* 176, p. 1479 – 1484, 2005.
- [12] X. Qi und Y. Lin, „Electrical conduction and hydrogen permeation through mixed proton–electron conducting strontium cerate membranes“, *Solid State Ionics* 130, p. 149–156, 2000.
- [13] G. Zhang, S. E. Dorris, U. Balachandran und M. Liu, „Interfacial resistances of Ni–BCY mixed-conducting membranes for hydrogen separation“, *Solid State Ionics* 159, p. 121– 134, 2003.

-
- [14] S. Cheng, V. K. Gupta und J. Y. Lin, „Synthesis and hydrogen permeation properties of asymmetric proton-conducting ceramic membranes,“ *Solid State Ionics* 176, p. 2653 – 2662, 2005.
- [15] K. Sundmacher, Rihko-Struckmann und V. Galvita, „Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends,“ *Catalysis Today* 104, p. 185–199, 2005.
- [16] P. Feron und C. Hendriks, „CO₂ Capture Process Principles and Costs,“ *Oil & Gas Science and Technology, Vol. 60*, pp. 451-459, 2005.
- [17] A. Poullikkas, I. Hadjipaschalis und C. Christou, „The cost of integration of zero emission power plants—A case study for the island of Cyprus,“ *Energy Policy* 37, p. 669–679, 2009.
- [18] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried und R. D. Srivastava, „Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program,“ *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, p. 9 – 20, 2008.
- [19] J. Kniep, M. Anderson und Y. S. Lin, „Autothermal Reforming of Methane in a Proton-Conducting Ceramic Membrane Reactor,“ *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, p. 12426–12432, 2011.
- [20] J. Franz und V. Scherer, „Impact of ceramic membranes for CO₂ separation on IGCC power plant performance,“ *Energy Procedia* 4, p. 645–652, 2011.
- [21] M. T. Coca, Integrated gasification combined cycle technology: IGCC, ELCOGAS, S.A..
- [22] G. Gahleitner, „Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications,“ *International Journal of Hydrogen Energy* 38, pp. 2039-2061, 2013.
- [23] J. S. Rhodes und D. W. Keith, „Engineering economic analysis of biomass IGCC with carbon capture and storage,“ *Biomass and Bioenergy* 29, p. 440–450, 2005.
- [24] K. Stahl und M. Neergaard, „IGCC Power Plant for Biomass Utilisation, Värnamo, Sweden,“ *Biomass and Bioenergy Vol. 15*, pp. 205-211, 1998.
- [25] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle, Keramik, Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [26] J. Seeger, Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen, Jülich : Forschungszentrum Jülich, 2013.
- [27] W. Brostow, Einstieg in die moderne Werkstoffwissenschaft, München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1984.
- [28] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [29] K. Kreuer, „Proton-Conducting Oxides,“ *Annu. Rev. Mater. Res.*, pp. 333-359, 2003.

- [30] Sammells, Mundschau (Eds.), *Nonporous Inorganic Membranes*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [31] K.-D. Kreuer, A. Rabenau und W. Weppner, „Vehikel-Mechanismus, ein neues Modell zur Deutung der Leitfähigkeit schneller Protonenleiter,“ *Angew. Chem.* 94, pp. 224-225, 1982.
- [32] Y. Liu, X. Tan und K. Li, „Mixed Conducting Ceramics for Catalytic Membrane Processing,“ *Cat. Rev.* 48, pp. 145-198, 2006.
- [33] T. Norby und P. Kofstad, „Electrical Conductivity and Defect Structure of Y_2O_3 as a Function of Water Vapor Pressure,“ *Journal of the American Ceramic Society* 67/12, pp. 786-792, 1984.
- [34] K.-D. Kreuer, „Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides,“ *Solid State Ionics* 125, p. 285–302, 1999.
- [35] H. G. Bohn und T. Schober, „Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, p. 768–772, 2000.
- [36] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono und K. Ogaki, „Proton Conduction in Sintered Oxides Based on $BaCeO_3$,“ *J. Electrochem. Soc.* 135/2, pp. 529-533, 1988.
- [37] R. Haugsrud, Y. Larring und T. Norby, „Proton conductivity of Ca-doped Tb_2O_3 ,“ *Solid State Ionics* 176, p. 2957 – 2961, 2005.
- [38] T. Shimura, M. Komori und H. Iwahara, „Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature,“ *Solid State Ionics* 86-88, pp. 685-689, 1996.
- [39] R. Haugsrud und T. Norby, „Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates,“ *Nature Materials Vol. 5*, pp. 193-196, 2006.
- [40] T. Shimura, S. Fujimoto und H. Iwahara, „Proton conduction in non-perovskite-type oxides at elevated temperatures,“ *Solid State Ionics* 143, pp. 117-123, 2001.
- [41] R. Haugsrud, „Defects and transport properties in Ln_6WO_{12} ($Ln=La, Nd, Gd, Er$),“ *Solid State Ionics* 178, p. 555–560, 2007.
- [42] R. Haugsrud, H. Fjeld, K. R. Haug und T. Norby, „Mixed Ionic and Electronic Conductivity of Undoped and Acceptor-Doped Er_6WO_{12} ,“ *Journal of The Electrochemical Society*, 154, pp. B77-B81, 2007.
- [43] S. Escolástico, V. B. Vert und J. M. Serra, „Preparation and Characterization of Nanocrystalline Mixed Proton-Electronic Conducting Materials Based on the System Ln_6WO_{12} ,“ *Chem. Mater.* 21, p. 3079–3089, 2009.
- [44] S. Escolástico, C. Solís und J. M. Serra, „Hydrogen separation and stability study of ceramic membranes based on the system Nd_5LnWO_{12} ,“ *International Journal of Hydrogen Energy* 36, pp. 11946-11954, 2011.

- [45] A. Magrasó, C. Frontera, D. Marrero-López und P. Núñez, „New crystal structure and characterization of lanthanum tungstate “ $\text{La}_6\text{WO}_{12}$ ” prepared by freeze-drying synthesis,” *Dalton Trans.*, p. 10273–10283, 2009.
- [46] J. Seeger, M. E. Ivanova, W. A. Meulenberg, D. Sebold, D. Stöver, T. Scherb, G. Schumacher, S. Escolástico, C. Solís und J. M. Serra, „Synthesis and Characterization of Nonsubstituted and Substituted Proton-Conducting $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-y}$,” *Inorg. Chem.* 52, p. 10375–10386, 2013.
- [47] A. Magrasó und R. Haugsrud, „Effects of the La/W ratio and doping on the structure, defect structure, stability and functional properties of proton-conducting lanthanum tungstate $\text{La}_{28-x}\text{W}_{4+x}\text{O}_{54+d}$. A review,” *J. Mater. Chem. A*, p. 12630–12641, 2014.
- [48] M. E. Ivanova, J. Seeger, J. M. Serra, C. Solís, W. A. Meulenberg, W. Fischer, S. Roitsch und H. P. Buchkremer, „Influence of the $\text{La}_6\text{W}_2\text{O}_{15}$ Phase on the Properties and Integrity of $\text{La}_{6-x}\text{WO}_{12-\delta}$ -Based Membranes,” *Chemistry and Materials Research* 2, pp. 56-81, 2012.
- [49] N. Diot, O. Larcher, R. Marchand, J. Kempf und P. Macaudière, „Rare-earth and tungsten oxynitrides with a defect fluorite-type structure as new pigments,” *Journal of Alloys and Compounds* 323–324, p. 45–48, 2001.
- [50] A. Magrasó, J. M. Polfus, C. Frontera, J. Canales-Vázquez, L.-E. Kalland, C. H. Hervoches, S. Erdal, R. Hancke, M. S. Islam, T. Norby und R. Haugsrud, „Complete structural model for lanthanum tungstate: a chemically stable high temperature proton conductor by means of intrinsic defects,” *J. Mater. Chem.* 22, p. 1762–1764, 2012.
- [51] T. Scherb, Strukturelle Charakterisierung von Wasserstoff trennenden Gasseparationsmembranen auf Lantanoid-Wolframat-Basis, Berlin: Helmholtz-Zentrum Berlin, 2011.
- [52] H. Ehrenberg, T. Hartmann, K. G. Bramnik, G. Miede und H. Fuess, „Yttrium rhenium oxide, $\text{Y}_7\text{ReO}_{14-\delta}$: a cubic fluorite superstructure,” *Solid State Sciences* 6, p. 247–250, 2004.
- [53] S. Escolástico, C. Solís und J. M. Serra, „Study of hydrogen permeation in $(\text{La}_{5/6}\text{Nd}_{1/6})_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$ membranes,” *Solid State Ionics* 216, p. 31–35, 2012.
- [54] R. Haugsrud und C. Kjølseth, „Effects of protons and acceptor substitution on the electrical conductivity of $\text{La}_6\text{WO}_{12}$,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69, p. 1758–1765, 2008.
- [55] C. Solís, S. Escolástico, R. Haugsrud und J. M. Serra, „ $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{12-\delta}$ Characterization of Transport Properties under Oxidizing Conditions: A Conductivity Relaxation Study,” *J. Phys. Chem. C* 115, p. 11124–11131, 2011.
- [56] S. Escolástico, C. Solís, T. Scherb, G. Schumacher und J. M. Serra, „Hydrogen separation in $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ membranes,” *Journal of Membrane Science* 444, p.

- 276–284, 2013.
- [57] D. v. Holt, Keramische Membranen für die H₂-Abtrennung in CO-Shift-Reaktoren, Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2014.
 - [58] E. Vøllestad, C. K. Vigen, A. Magrasó und R. Haugsrud, „Hydrogen permeation characteristics of La₂₇Mo_{1.5}W_{3.5}O_{55.5},“ *Journal of Membrane Science* 461, pp. 81-88, 2014.
 - [59] S. Escolastico, J. Seeger, S. Roitsch, M. Ivanova, W. A. Meulenber und J. M. Serra, „Enhanced H₂ Separation through Mixed Proton–Electron Conducting Membranes Based on La_{5.5}W_{0.8}Mo_{0.2}O_{11.25-d},“ *ChemSusChem* 6, p. 1523 – 1532, 2013.
 - [60] S. Baumann, W. Meulenber und H. Buchkremer, „Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air,“ *Journal of the European Ceramic Society* 33, p. 1251–1261, 2013.
 - [61] V. Gil, J. Gurauskis, C. Kjølseth, K. Wiik und M.-A. Einarsrud, „Hydrogen permeation in asymmetric La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2} membranes,“ *international journal of hydrogen energy* 38, pp. 3087-3091, 2013.
 - [62] V. Gil, J. Gurauskis und M.-A. Einarsrud, „Asymmetric supported dense lanthanum tungstate membranes,“ *Journal of the European Ceramic Society* 34, p. 3783–3790, 2014.
 - [63] G. N. Howatt, R. G. Breckenridge und J. M. Brownlow, „Fabrication of Thin Ceramic Sheets for Capacitors,“ *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 237-242, August 1947.
 - [64] Q. Zhang, X. Luo, W. Li, H. Zhuang und D. Yan, „Tape casting of AlN/glass composites for LTCC substrate,“ *Journal of Materials Science* 38, p. 1781 – 1785, 2003.
 - [65] L. Palmqvist, K. Lindqvist und C. Shaw, „Porous Multilayer PZT Materials Made by Aqueous Tape Casting,“ *Key Engineering Materials Vol. 333*, pp. 215-218, 2007.
 - [66] W. Schafbauer, Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen, Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2010.
 - [67] W. Schafbauer, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W. Meulenber, N. Menzler, H. Buchkremer und D. Stöver, „Tape Casting as a Multi Purpose Shaping Technology for Different Applications in Energy Issues,“ *Materials Science Forum Vols. 706-709*, pp. 1035-1040, 2012.
 - [68] N. H. Menzler, J. Malzbender, P. Schoderböck, R. Kauert und H. P. Buchkremer, „Sequential Tape Casting of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells,“ *FUEL CELLS* 14, p. 96–106, 2013.
 - [69] F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W. A. Meulenber, D. Stöver und H.-P. Buchkremer,

- „Manufacturing and performance of advanced supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) oxygen transport membranes,“ *Journal of Membrane Science* 433, p. 121–125, 2013.
- [70] M. Weirich, J. Gorauskiš, V. Gil, K. Wiik und M.-A. Einarsrud, „Preparation of lanthanum tungstate membranes by tape casting technique,“ *international journal of hydrogen energy* 37, pp. 8056–8061, 2012.
- [71] H. J. Kim, M. J. M. Krane, K. P. Trumble und K. J. Bowman, „Analytical Fluid Flow Models for Tape Casting,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, p. 2769–2775, 2006.
- [72] M. Schmidt, H. Münstedt, M. Svec, A. Roosen, T. Betz und F. Koppe, „Local Flow Behavior of Ceramic Slurries in Tape Casting, as Investigated by Laser–Doppler Velocimetry,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, p. 314–320, 2002.
- [73] P. H. Gaskell, B. Rand, J. L. Summers und H. M. Thompson, „The Effect of Reservoir Geometry on the Flow Within Ceramic Tape Casters,“ *Journal of the European Ceramic Society* 17, pp. 1185–1192, 1997.
- [74] S. Baumann, J. Serra, M. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers und W. Meulenber, „Ultrahigh oxygen permeation flux through supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$,“ *Journal of Membrane Science*, 2011.
- [75] R. E. Mistler und E. R. Twine, Tape Casting, The American Ceramic Society, 2000.
- [76] S. F. Corbin und P. S. Apté, „Engineered Porosity via Tape Casting, Lamination and the Percolation of Pyrolyzable Particulates,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, p. 1693–1701, 1999.
- [77] E. Gregorová, W. Pabst und I. Bohacenko, „Characterization of different starch types for their application in ceramic processing,“ *Journal of the European Ceramic Society* 26, p. 1301–1309, 2006.
- [78] F. Schulze-Küppers, Entwicklung geträgerter $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ Sauerstoff-Permeationsmembranen, Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2011.
- [79] J. Gmehling und R. Böls, „Azeotropic Data for Binary and Ternary Systems at Moderate Pressures,“ *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 41, pp. 202–209, 1996.
- [80] J. Böhnlein-Mauß, W. S. G. Wegner, W. H. Meyer, F. Heßel, K. Seitz und A. Roosen, „The Function of Polymers in the Tape Casting of Alumina,“ *Adv. Mater.* 4, pp. 73–81, 1992.
- [81] M. J. Cima, J. A. Lewis und A. D. Devoe, „Binder Distribution in Ceramic Greenware During Thermolysis,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, pp. 1192–1199, 1989.
- [82] A. Dhaliwal und J. Hay, „The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis,“ *Thermochimica Acta* 391, p. 245–255, 2002.
- [83] J. A. Lewis, „Binder Removal From Ceramics,“ *Annu. Rev. Mater. Sci.*, p. 147–173,

- 1997.
- [84] S. Masia, P. D. Calvert, W. E. Rhine und H. K. Bowen, „Effect of oxides on binder burnout during ceramics processing“, *Journal of Materials Science* 24, pp. 1907-1912, 1989.
 - [85] R. K. Bordia, R. Zuo, O. Guillon, S. M. Salamone und J. Rödel, „Anisotropic constitutive laws for sintering bodies“, *Acta Materialia* 54, p. 111–118, 2006.
 - [86] D. J. Green, O. Guillon und J. Rödel, „Constrained sintering: A delicate balance of scales“, *Journal of the European Ceramic Society* 28, p. 1451–1466, 2008.
 - [87] K. R. Venkatachari und R. Raj, „Shear Deformation and Densification of Powder Compacts“, *Journal of the American Ceramic Society* 69, pp. 499-506, 1987.
 - [88] R. Zuo, E. Aulbach und J. Rödel, „Experimental determination of sintering stresses and sintering viscosities“, *Acta Materialia* 51, p. 4563–4574, 2003.
 - [89] P. Z. Cai, D. J. Green und a. G. L. Messing, „Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, II: Viscoelastic Stress Computation“, *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 1940-1948, 1997.
 - [90] G. W. Scherer, „Viscoelastic Analysis of the Split Ring Seal“, *Journal of the American Ceramic Society* 66, pp. 135-139, 1983.
 - [91] M. Pechini, „Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor“. US Patent 3330697, 11. Juli 1967.
 - [92] V. Gil, R. A. Strøm, L. J. Groven und M.-A. Einarsrud, „La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2} Powders Prepared by Spray Pyrolysis“, *J. Am. Ceram. Soc.* 95, p. 3403–3407, 2012.
 - [93] H. Jantunen, T. Hu, A. Uusimäki und S. Leppävuori, „Tape casting of ferroelectric, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic materials“, *Journal of the European Ceramic Society* 24, p. 1077–1081, 2004.
 - [94] P. Boch, T. Chartier und M. Huttepain, „Tape Casting of Al₂O₃/ZrO₂ Laminated Composites“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, pp. C 191-C 192, 1986.
 - [95] S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller, „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers“, *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 309-319, 1938.
 - [96] J. L. Shi, „Solid state sintering of ceramics: pore microstructure models, densification equations and applications“, *Journal of Materials Science* 34, p. 3801 – 3812, 1999.
 - [97] A. Kaiser, A. Prasad, S. Foghmoes, S. Ramousse, N. Bonanos und V. Esposito, „Sintering process optimization for multi-layer CGO membranes by in situ techniques“, *Journal of the European Ceramic Society* 33, p. 549–556, 2013.
 - [98] V. Tikare und M. Braginsky, „Numerical Simulation of Anisotropic Shrinkage in a 2D Compact of Elongated Particles“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, p. 59–65, 2005.

-
- [99] R. Mücke, Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC), Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2008.
- [100] O. Guillon, L. Weiler und J. Rödel, „Anisotropic Microstructural Development During the Constrained Sintering of Dip-Coated Alumina Thin Films“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, p. 1394–1400, 2007.
- [101] O. Guillon, S. Krauß und J. Rödel, „Influence of thickness on the constrained sintering of alumina films“, *Journal of the European Ceramic Society* 27, p. 2623–2627, 2007.
- [102] M. Qiu, J. Feng, Y. Fan und N. Xu, „Pore evolution model of ceramic membrane during constrained sintering“, *J. Mater. Sci.* 44, p. 689–699, 2009.
- [103] P. M. Raj und W. R. Cannon, „Anisotropic Shrinkage in Tape-Cast Alumina: Role of Processing Parameters and Particle Shape“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, p. 2619–25, 1999.
- [104] M. Amsif, A. Magrasó, D. Marrero-López, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez und P. Núñez, „Mo-Substituted Lanthanum Tungstate $\text{La}_{28-y}\text{W}_{4+y}\text{O}_{54+\delta}$: A Competitive Mixed Electron–Proton Conductor for Gas Separation Membrane Applications“, *Chem. Mater.* 24, p. 3868–3877, 2012.
- [105] J. G. Darab und P. A. Smith, „Chemistry of Technetium and Rhenium Species during Low-Level Radioactive Waste Vittrification“, *Chem. Mater.* 8, pp. 1004–1021, 1996.
- [106] R. O. Fonseca, G. Mallmann, H. St.C.O'Neill und I. H. Campbell, „How chalcophile is rhenium? An experimental study of the solubility of Re in sulphide mattes“, *Earth and Planetary Science Letters* 260, p. 537–548, 2007.

Danksagung

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energie- und Klimaforschung des Forschungszentrums Jülich.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Vaßen für die Übernahme des Hauptreferats und Prof. Dr. Detlev Stöver für die Übernahme des Koreferats. Prof. Dr. Roland Span danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Ich bedanke mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die hervorragende Zusammenarbeit. Für die Betreuung meiner Arbeit und die vielen hilfreichen Diskussionen möchte ich mich besonders bei Dr. Mariya Ivanova bedanken. Dr. Wilhelm Meulenberg danke ich ebenfalls für die vorübergehende Betreuung und die vielen hilfreichen Anregungen, sowie die Möglichkeit zu einigen Konferenzteilnahmen.

Ich bedanke mich bei allen Kolleginnen und Kollegen, die mich bei der experimentellen Durchführung der Arbeit unterstützt haben. Dies sind insbesondere Ralf Kauert (Foliengießen), Volker Bader (Sinterungen), Janka Seeger (Materialsynthese), Patrick Niehoff und Peter Orzessek (Foliengießen, Lamination), Dr. Yoo Jung Sohn (XRD), Sigrid Schwartz-Lückge und Andrea Hilgers (Pulvercharakterisierung), Dr. Doris Sebold (REM), Mark Kappertz (Materialographie), Kai Wilkner (Weißlichttopographie), Dr. José Serra Alfaro und Dr. Sonia Escolastico (H₂-Permeation).

Außerdem möchte ich mich bei der Firma „Niehoff Transportation“ für die zuverlässige An- und Abfahrt nach und von Jülich bedanken. Die Fahrten dienten glücklicherweise auch häufig zur Planung interessanter Freizeitaktivitäten! Meiner Mittagessensgruppe um Desirée van Holt, Thomas Keuter und Peter Orzessek möchte ich für die vielen interessanten Gespräche auf dem Weg zum und beim Mittagessen bedanken. Meinen Bürokollegen Sandra Lobe, Volker Bader und Martin Finsterbusch danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre in den vergangenen drei Jahren.

Abschließend danke ich meiner Familie und insbesondere meinen Eltern für ihre Unterstützung bereits während des Studiums.

Band / Volume 269

**Energetische und wirtschaftliche Optimierung
eines membranbasierten Oxyfuel-Dampfkraftwerkes**

Y. Nazarko (2015), IV, 337 pp

ISBN: 978-3-95806-065-4

Band / Volume 270

**Investigation of light propagation in thin-film silicon solar cells
by dual-probe scanning near-field optical microscopy**

S. Lehnen (2015), 120 pp

ISBN: 978-3-95806-066-1

Band / Volume 271

**Characterization of soil water content variability at the catchment scale
using sensor network and stochastic modelling**

W. Qu (2015), XVI, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-067-8

Band / Volume 272

Light Absorption and Radiative Recombination in Thin-Film Solar Cells

T. C. M. Müller (2015), ii, 146 pp

ISBN: 978-3-95806-068-5

Band / Volume 273

**Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung
zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen**

T. Keuter (2015), XII, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-069-2

Band / Volume 274

Thermochemical Modeling of Laves Phase Containing Ferritic Steels

A. Jacob (2015), 200 pp

ISBN: 978-3-95806-070-8

Band / Volume 275

**Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen:
Benchmarking und experimentelle Umsetzung**

T. Bergholz (2015), vi, 387 pp

ISBN: 978-3-95806-071-5

Band / Volume 276

Pyrochlore as nuclear waste form: actinide uptake and chemical stability

S. C. Finkeldei (2015), IX, 155 pp

ISBN: 978-3-95806-072-2

Band / Volume 277

Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

A. Bünting (2015), v, 151 pp

ISBN: 978-3-95806-073-9

Band / Volume 278

Keramiken des Monazit-Typs zur Immobilisierung von minoren Actinoiden und Plutonium

J. M. Heuser (2015), viii, 212 pp

ISBN: 978-3-95806-076-0

Band / Volume 279

IEK-3 Report 2015

Systems Research and Engineering for a Sustainable Energy Supply
(2015)

ISBN: 978-3-95806-077-7

Band / Volume 280

IEK-3 Report 2015

Systemforschung und –technik für eine nachhaltige Energieversorgung
(2015)

ISBN: 978-3-95806-078-4

Band / Volume 281

Integration of the German energy transition in the EU-context

A. Ernst (2015), 76 pp

ISBN: 978-3-95806-079-1

Band / Volume 282

Modelling and Experimental Validation of the Viscosity of Liquid Phases in Oxide Systems Relevant to Fuel Slags

G. Wu (2015), XVI, 170 pp

ISBN: 978-3-95806-081-4

Band / Volume 283

Entwicklung von geträgerten protonenleitenden Dünnschichtmembranen für die Wasserstoffabtrennung

W. Deibert (2015), XI, 117 pp

ISBN: 978-3-95806-082-1

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 283
ISBN 978-3-95806-082-1**

